

Institut für Neurowissenschaften und Medizin (INM)  
Nuklearchemie (INM-5)

# Untersuchungen zur Produktion von $\beta^+$ -aktiven Radionukliden des Scandiums und des Titans

*Sebastian Kuhn*





# **Untersuchungen zur Produktion von $\beta^+$ -aktiven Radionukliden des Scandiums und des Titans**

*Sebastian Kuhn*

Berichte des Forschungszentrums Jülich; 4379  
ISSN 0944-2952  
Institut für Neurowissenschaften und Medizin (INM)  
Nuklearchemie (INM-5)  
Jül-4379

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

D 38 (Diss., Köln, Univ., 2014)

Zu beziehen durch:  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5220  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)



## Kurzzusammenfassung

Zur Produktion der medizinisch relevanten Radionuklide  $^{43}\text{Sc}$ ,  $^{44\text{m}+9}\text{Sc}$ ,  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{45}\text{Ti}$  wurden durch die Messung von Reaktionswirkungsquerschnitten Unstimmigkeiten von Literaturdaten aufgeklärt und Anregungsfunktionen sowie ideale Energiebereiche bestimmt. Für die Bewertung der Produktionsmöglichkeiten von  $^{45}\text{Ti}$  und  $^{44}\text{Ti}$  wurden die integralen Ausbeuten der protoneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Scandium im Energiebereich von 30-6 MeV ermittelt. Damit ergaben sich ideale Produktionsbereiche von 12,5 bis 5 MeV für  $^{45}\text{Ti}$  bzw. 30 bis 12 MeV im Fall des  $^{44}\text{Ti}$ . Hierbei können bis zu 1,15 GBq/ $\mu\text{Ah}$   $^{45}\text{Ti}$  bzw. 1,4 kBq  $^{44}\text{Ti}$  erzeugt werden. Zur extraktionschromatographischen Abtrennung des trägerarmen (n.c.a.)  $^{45}\text{Ti}$  in kleinen Volumina wurde auf Basis des Harzes 'DGA normal' ein System entwickelt, welches durch eine weiterführende Trennmethode mit dem Anionentauscher 'DOWEX 1X8' ergänzt wurde. Bezüglich einer attraktiven nuklearmedizinischen Anwendung wurden die relevanten Kernzerfallsdaten des Positronenstrahlers  $^{45}\text{Ti}$  neu bestimmt. Die absolute  $\beta^+$ -Intensität von  $85,7 \pm 2,2\%$  und Emissionswahrscheinlichkeiten der vier wichtigsten  $\gamma$ -Linien konnten durch die Messung dünner, nahezu masseloser Präparate aus trägerarmem Material ermittelt werden. In diesem Zusammenhang wurden erste Versuche zur Speziation der  $^{45}\text{Ti}$ -Verbindung nach seiner Isolierung in wässrigem Medium durchgeführt.

Hinsichtlich der Messung der Wirkungsquerschnitte wurde durch Untersuchungen von Monitornuklidverhältnissen eine verbesserte experimentelle Bestimmung der Projektilenergie für protonen-, deutronen- und  $\alpha$ -induzierte Kernreaktionen über große Energiebereiche ermöglicht. Dabei wurden die Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{61}\text{Cu}$  Monitorreaktion bestimmt und der Nutzungsbereich der  $^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{V}$ -Monitorreaktion um 25 MeV vergrößert.

Für die Herstellung von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  wurden Produktionswege untersucht, die keinen Einsatz angereicherter Targetmaterialien erfordern. Zu diesem Zweck wurden die Wirkungsquerschnitte protonen-, deutronen- und  $\alpha$ -induzierter Kernreaktionen an natürlichem Calcium sowie der  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha,\text{x})$ -Kernreaktionen ermittelt. Aufbauend hierauf wurde außerdem das  $^{44}\text{Ti}/^{44\text{g}}\text{Sc}$ -Generatorsystem als Alternative diskutiert.  $^{43}\text{Sc}$  erwies sich als das vielversprechendere PET-Nuklid von Scandium, wobei die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha,\text{x})^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion als effektivste Produktionsroute von  $^{43}\text{Sc}$  gefunden wurde, die eine Ausbeute von 128 MBq/ $\mu\text{Ah}$  bei vernachlässigbar geringer Verunreinigung ermöglicht.

## Abstract

Discrepancies in literature data regarding excitation functions and optimal energy ranges for generation of the medically relevant radionuclides  $^{43}\text{Sc}$ ,  $^{44\text{m}+9}\text{Sc}$ ,  $^{44}\text{Ti}$  and  $^{45}\text{Ti}$  were solved by measurements of nuclear cross sections. The integral yields of the proton induced nuclear reactions on natural scandium in the energy range of 6 to 30 MeV were examined to evaluate the feasibility of the production of  $^{44}\text{Ti}$  and  $^{45}\text{Ti}$ . It was found, that the ideal energy ranges are 12.5 to 5 MeV and 30 to 12 MeV for  $^{45}\text{Ti}$  and  $^{44}\text{Ti}$ , respectively. Up to 1.15 GBq/ $\mu\text{Ah}$  and 1.4 kBq/ $\mu\text{Ah}$  of  $^{45}\text{Ti}$  and  $^{44}\text{Ti}$ , respectively, could thus be produced. For the isolation of n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  in small volumes from bulk scandium a radiochemical method was developed utilizing the extraction chromatic resin 'DGA normal'. The separation was complemented by a first purification step using the the anion exchange resin 'DOWEX 1X8'.

Considering a potential medical application the relevant nuclear decay data of the very attractive positron emitter  $^{45}\text{Ti}$  was investigated. By measuring thin, radionuclidic pure samples of n.c.a. material the absolute intensities of the four most important  $\gamma$ -rays were identified, and the positron emission probability was determined to be  $85.7 \pm 2.2\%$ . In this context, first experiments were performed on the speciation of the  $^{45}\text{Ti}$  compound in aqueous media.

Furthermore, with respect to the measurement of nuclear cross sections the analysis of the ratio of monitor nuclides enabled the improved experimental determination of the energy of projectiles in proton-, deuteron- and  $\alpha$ -induced nuclear reactions over an extended energy range. Thereby, the cross sections of the  $^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{61}\text{Cu}$  monitor reaction were ascertained and the scope of the  $^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{V}$  monitor reaction was enhanced by 25 MeV.

In order to find an optimal way for the production of the potential PET-nuclides  $^{43}\text{Sc}$  and  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  which is not based upon the irradiation of enriched target materials several reaction pathways were examined. The reaction cross sections for the proton-, deuteron- and  $\alpha$ -induced reactions on natural calcium were quantified as well as the cross sections of the  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha,\text{x})$  nuclear reactions. Additionally, the alternative  $^{44}\text{Ti}/^{44\text{g}}\text{Sc}$  nuclide generator was discussed as a further way of production.

$^{43}\text{Sc}$  proved to be the most promising PET nuclide of scandium, whereby the  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha,\text{x})^{43}\text{Sc}$  nuclear reaction was identified to be its most effective production route which allows a yield of 128 MBq/ $\mu\text{Ah}$  with a negligible small amount of contamination.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	12
1.1 Radioaktiver Zerfall	12
1.1.1 Zerfallsarten	13
1.1.2 Radioaktive Gleichgewichte	14
1.2 Kernreaktionen	15
1.2.1 Energetik von Kernreaktionen	16
1.2.2 Wirkungsquerschnitte	18
1.2.3 Energie- und Flussbestimmung	19
1.3 Messung der Radioaktivität	22
1.3.1 $\gamma$ -Spektrometrie	22
1.3.2 Röntgenspektrometrie	22
1.3.3 $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung	23
1.4 Chemische Trennverfahren	23
1.4.1 Chromatographie	24
1.4.2 Allgemeine chromatographische Kenngrößen	25
1.5 Radioaktivität in der Medizin	27
1.5.1 Medizinische Anwendungsgebiete von Radionukliden	27
1.5.2 Produktion medizinisch relevanter Radionuklide	30
1.5.3 Radionuklide des Titans und Scandiums von Interesse für die Nuklearmedizin	31
<b>2. Ziele der Arbeit</b>	36
<b>3. Experimentelles</b>	38
3.1 Verwendete Chemikalien	38
3.2 Präparation der Targetmaterialien	38
3.2.1 Präparation der Scandiumproben	38
3.2.2 Scandium(III)oxid-Targets zur Bestimmung von Wirkungs-querschnitten	41
3.2.3 Präparation dünner KCl-Proben zur Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen	43

## Inhaltsverzeichnis

3.2.4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Targets zur Bestimmung von Wirkungs-querschnitten .....	44
3.2.5 Präparation dünner Calciumchlorid-Pillen zur Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen ..	46
3.2.6 Titan-Folientargets.....	47
3.2.7 Kupfer-Folientargets .....	47
3.3 Bestrahlungsexperimente .....	47
3.3.1 Bestrahlungen am Baby-Zyklotron BC1710.....	48
3.3.2 Bestrahlungen am JULIC-Zyklotron.....	49
3.3.3 Bestrahlungen am CGR-560 der Universität Brüssel .....	50
3.3.2 Energie- und Flussbestimmung .....	50
3.4. Isolierung von $^{44}\text{Ti}$ und $^{45}\text{Ti}$ zur Messung nuklearer Daten .....	52
3.4.1 Herstellung von Messpräparaten zur Messung nuklearer Daten .....	52
3.5 Messung der Radioaktivität .....	53
3.5.1 $\gamma$ -Spektrometrie.....	54
3.5.2 Röntgenspektrometrie .....	56
3.5.3 $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung .....	58
3.5.4 Kombination von Messtechniken .....	59
3.6 Radiochemische Trennverfahren .....	60
3.6.1 Bestimmung von $K_D$ -Werten des Systems n.c.a Ti/ Sc.....	60
3.6.5 Ionenchromatographie des Systems n.c.a. $^{45}\text{Ti}/\text{Sc}$ .....	63
3.7 Abschätzung der Unsicherheiten .....	64
3.7.1 Allgemeine Vorbemerkung .....	64
3.7.2 Unsicherheit bei Bestrahlungsexperimenten .....	68
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>70</b>
4.1 Quantitative Bestimmung der $\beta^+$ - und $\gamma$ - Intensitäten von Titan-45.....	70
4.2 Experimentelle Energie- und Flussbestimmung.....	74
4.3 Bestimmung von Wirkungsquerschnitten der Monitor-reaktionen .....	78
4.3.1 Untersuchung der $^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{61}\text{Cu}$ Kernreaktion.....	78
4.3.2 Untersuchung der $^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})$ -Kernreaktionen .....	82

## Inhaltsverzeichnis

4.4 Untersuchung der $^{nat}\text{Sc}(p,x)$ -Kernreaktionen .....	86
4.4.1 Wirkungsquerschnitte der $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$ Kernreaktion .....	86
4.4.2 Wirkungsquerschnitte der $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$ -Kernreaktion .....	88
4.4.3 Bildung der radioaktiven Nebenprodukte $^{43}\text{Sc}$ und $^{44m+g}\text{Sc}$ .....	91
4.4 Produktion von $^{44}\text{Ti}$ und $^{45}\text{Ti}$ über protoneninduzierte Kernreaktionen .....	96
4.5 Untersuchungen zu Produktion von $^{43}\text{Sc}$ und $^{44m+g}\text{Sc}$ .....	97
4.5.1 Protoneninduzierte Kernreaktionen an $^{nat}\text{Ca}$ .....	98
4.5.2 Deuteroneninduzierte Kernreaktionen an $^{nat}\text{Ca}$ .....	106
4.5.3 Mit $\alpha$ -Teilchen-induzierte Reaktionen an $^{nat}\text{Ca}$ .....	111
4.5.4 Mit $\alpha$ -Teilchen-induzierte Reaktionen an $^{nat}\text{K}$ .....	117
4.5.5 Produktion von $\beta^+$ -emittierenden Scandiumisotopen .....	122
4.6 Radiochemische Trennsysteme .....	130
4.6.1 Trennung des n.c.a. $^{45}\text{Ti}$ von ( $^{44m+g}\text{Sc}$ )Sc mit 'DGA normal' .....	130
4.6.2 Trennung des n.c.a. $^{45}\text{Ti}$ von ( $^{44m+g}\text{Sc}$ )Sc 'DOWEX 1X8' .....	135
4.6.3 Untersuchungen zur Titan-Citrat-Spezies .....	140
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	142
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	145
<b>7. Anhang</b> .....	156
7.1 Radioaktivstandardpräparate zur Kalibrierung .....	156
7.2 Verwendete Monitorreaktionen .....	157
<b>8. Danksagung</b> .....	164



# 1. Einleitung

Die Radioaktivität ist ein Naturphänomen, das seit seiner Entdeckung vor über 100 Jahren die Naturwissenschaften beschäftigt. Schnell wurden die Mechanismen des radioaktiven Zerfalls empirisch beschrieben und nach und nach mit theoretischen Modellen erklärt. Zu ihrer Erforschung wurden vielfach interdisziplinäre Techniken eingesetzt. Die verschiedenen Arbeitstechniken aus Physik und Chemie standen nicht im Gegensatz, sondern ergänzten sich. Chemische Präparationstechniken ermöglichten oft erst eine exakte physikalische Messung, und umgekehrt wurde durch verbesserte Nachweisgrenzen erst eine optimierte Chemie ermöglicht.

Darauf basierend wurden schnell Anwendungsmöglichkeiten in anderen naturwissenschaftlichen Bereichen wie der Biologie, der Pharmazie und Medizin, wie auch der Geologie, Kosmologie, Technik und auch der Geschichtsforschung entdeckt und entwickelt. Heute sind mehr als 3800 radioaktive Nuklide bekannt und zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten und Bücher beschäftigen sich mit dem Phänomen der Radioaktivität und mit Kernreaktionen [Lieser 1991, Loveland et al. 2006, Bryan 2013]. Im Folgenden werden für das Verständnis dieser Arbeit wichtige kernphysikalische Zusammenhänge und Formeln verkürzt dargestellt.

## 1.1 Radioaktiver Zerfall

Der radioaktive Zerfall ist eine Kernreaktion erster Ordnung, bei der ein Atomkern ohne äußere Einwirkung zerfällt [Lieser 1991], siehe Formel (1).



A: Ursprungskern (Mutter); B: Produktkern (Tochter); y: emittiertes Teilchen;  $\Delta E$ : Energiedifferenz.

Der zerfallende Kern wird generell Mutternuklid und der aus dem Zerfall entstehende Kern Tochternuklid genannt. Mit Hilfe des allgemeinen Zerfallsgesetzes wird die Abnahme der Stoffmenge des Mutternuklids über die Zeit durch den radioaktiven Zerfall beschrieben, siehe Formel (2). Formel (3) ergibt sich aus Integration von Formel (2) und beschreibt den zeitlichen Abfall der Radioaktivität, siehe Formel (4).

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2)$$

## Einleitung

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

A: Aktivität; N: Stoffmenge; t: Zeit seit Referenzzeitpunkt;  $\lambda$ : Zerfallskonstante;  $N_0$ : Stoffmenge zum Referenzzeitpunkt;  $A_0$ : Aktivität zum Referenzzeitpunkt.

Als weitere wichtige Kenngröße dient die spezifische Aktivität. Sie ist auf die Gesamtstoffmenge der jeweiligen chemischen Spezies bezogen, siehe Formel (5).

$$A_s(^jX) = \frac{A(^jX)}{\sum n(^iX), n(^jX)} \quad (5)$$

$A_s(^jX)$ : Spezifische Aktivität der radioaktiven Spezies  $^jX$ ;  $n(^iX)$ : Stoffmenge der inaktiven Spezies  $^iX$ .

### 1.1.1 Zerfallsarten

Die Radioaktivität wird durch die Art der emittierten Strahlung klassifiziert. Es wird zwischen Partikelstrahlern, die Elektronen, Positronen,  $\alpha$ -Teilchen oder Kernfragmente aussenden, und den radioaktiven Strahlern, die elektromagnetische Wellen wie  $\gamma$ - oder Röntgenstrahlung emittieren, unterschieden. Darüber hinaus existieren außerdem Kerne, die einer spontanen Spaltung unterworfen sind [Lieser 1991], [Loveland et al. 2006].

Positronenemitter nehmen hierbei eine Sonderstellung ein, da sie zwar streng genommen Teilchenstrahler sind, indirekt aber auch  $\gamma$ -Strahlung definierter Energie aussenden. Ein Positron ist das Antiteilchen des Elektrons und wird von neutronenarmen Nukliden in Folge einer Umwandlung eines Protons in ein Neutron emittiert, wie Formel (6) beschrieben.

$$p \rightarrow n + \beta^+ + \nu + \Delta E \quad (6)$$

p: Proton; n: Neutron;  $\beta^+$ : Positron;  $\nu$ : Neutrino;  $\Delta E$ : Energiedifferenz.

Die freigesetzte Energie wird in Form von kinetischer Energie auf das Positron und das Neutrino übertragen. Durch Stöße mit der umgebenden Materie verringert sich die Geschwindigkeit des Positrons, um schließlich nach Thermalisierung direkt mit einem Elektron zu reagieren. Teilchen und Antiteilchen löschen sich hierbei aus und

## Einleitung

das Massenäquivalent der beiden Ruhemassen von 1022 keV wird in Form von zwei  $\gamma$ -Quanten von je 511 keV in einem Winkel von nahezu 180° zu einander freigesetzt. Die Anzahl und die Winkelverteilung sind quantenmechanisch bedingt; es existieren Ausnahmefälle, bei denen mehr als zwei Quanten emittiert werden, die jedoch vernachlässigbar selten sind.

Die Konkurrenzreaktion der Positronenemission beim Zerfall neutronenarmer Nuklide ist der Elektroneneinfang (englisch electron capture, kurz EC). Hierbei wird ein kernnahes Elektron eingefangen und bildet mit einem Proton unter Emission eines Antineutrino ein Neutron, wie Formel (7) gezeigt.



$e^-$ : Elektron;  $\bar{\nu}$ : Antineutrino.

In der Folge wird die Lücke in den Elektronenschalen durch Elektronen äußerer Schalen geschlossen. Die frei werdende Bindungsenergie wird dabei in Form von Röntgenstrahlung ausgesandt, was zu einem internen Photoeffekt und zur Emission einer Kaskade von sogenannten Augerelektronen führt.

Radioaktive Nuklide befinden sich nach ihrer Bildung oft in angeregten Kernzuständen, bei deren Übergang zum Grundzustand  $\gamma$ -Quanten emittiert werden. Die Energie dieser Quanten ist definiert durch die Energiedifferenzen der durchlaufenen Kernzustände. Ist ein solcher Übergang verboten, kommt es zu einer verzögerten Umwandlung des Kerns. Solch ein angeregter, isomerer Zustand wird als metastabil bezeichnet und unterliegt einer eigenen Halbwertszeit. Der Zerfall des metastabilen Zustands kann unter Aussendung eines  $\gamma$ -Quants zum Grundzustand erfolgen (isomere Umwandlung, engl. internal transition, kurz: IT), oder direkt durch korpuskulare Strahlung zum Tochternuklid [Loveland et al. 2006].

### 1.1.2 Radioaktive Gleichgewichte

Wenn ein radioaktiver Kern zerfällt, kann das Tochternuklid ebenfalls radioaktiv sein. Treten Tochter- und Mutternuklid gleichzeitig in einem Gemisch auf, ist die Aktivität des Tochternuklids entsprechend Formel (8) von dem Zerfall des Mutternuklids abhängig.



$$A_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} * A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (8)$$

$A_{1,2}$ : Aktivität des Mutternuklids bzw. des Tochternuklids;  $A_{1,2}^0$ : Ausgangsaktivität von Mutter- und Tochternuklid;  $\lambda_{1,2}$ : Zerfallskonstanten von Mutter- und Tochternuklid.

Ist die Halbwertszeit des Mutternuklids größer als die des Tochternuklids, stellt sich im Laufe der Zeit ein radioaktives Gleichgewicht ein. Das bedeutet, dass das Verhältnis der Aktivitäten von Mutter- und Tochternuklid konstant ist und dass das Gemisch mit der Halbwertszeit des längerlebigen Mutternuklids zerfällt, siehe Formel (9) bzw. Formel (10).

$$A_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} * A_1^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (9)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (10)$$

Wenn die Halbwertszeit des Mutternuklids deutlich größer ist, liegt ein säkulares Gleichgewicht vor, und das Verhältnis der Aktivitäten wird 1. Ist die Halbwertszeit des Mutternuklids nicht zu vernachlässigen, ist das Gleichgewicht transient [Bryan 2013].

## 1.2 Kernreaktionen

Anders als bei einer chemischen Reaktion, bei der im Wesentlichen die Elektronenhüllen von Atomen, Ionen oder Molekülen mit denen anderer Atome, Ionen bzw. Moleküle interagieren, findet bei Kernreaktionen eine Änderung der physikalischen Zusammensetzung im Inneren eines Atomkerns statt [Lieser 1991, Loveland et al. 2006]. Eine allgemeine Beschreibung einer Kernreaktion wird durch die Formel (11) gegeben.



A: Ursprungskern (Target); x: Projektil; B: Produktkern; y: emittiertes Teilchen;  $\Delta E$ : Energiedifferenz.

Hierbei geht der Ziel- oder Ursprungskern A unter Beschuss von Projektil x in den Produktkern B über. Dabei wird üblicherweise ein Partikel y emittiert. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  wird auch Q-Wert genannt. Eine solche Reaktion kann entweder direkt, also innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne ( $10^{-23}$  s) von statten gehen, oder aber mit einer deutlichen Verzögerung ( $10^{-13}$  s) ablaufen. Hierbei kann es dann zu

## Einleitung

einer Bildung eines Compoundkern genannten Übergangszustands C kommen, siehe Formel (12).



A: Ursprungskern (Target), x: Projektil, B: Produktkern; C: Compoundkern; y: emittiertes Teilchen,  $\Delta E$ : Energiedifferenz.

Die in Formel (13) gegebene Kurzschreibweise wird üblicherweise verwendet, um Kernreaktionen zu beschreiben.



### 1.2.1 Energetik von Kernreaktionen

Für Kernreaktionen gilt der Erhaltungssatz der Summe von Masse und Energieäquivalenz. Der Q-Wert ist von zentraler Bedeutung für die Beschreibung von Kernreaktionen und kann entsprechend Formel (14) aus der Massenbilanz der Kernreaktion berechnet werden.

$$\Delta E = \left( (M_A + M_x) - (M_B + M_y) \right) * c^2 \quad (14)$$

$\Delta E$ : Energiedifferenz; c: Lichtgeschwindigkeit;  $M_i$ : Nuklidmasse des Teilchens i (mit i = A: Targetkern; i = x: Projektil; i = C: Compoundkern und i = y: emittiertes Partikel).

Ist  $\Delta E$  größer null, liegt eine exoenergetische Reaktion vor, und eine Kernreaktion kann grundsätzlich stattfinden, wobei Energie frei wird.

Ist  $\Delta E$  kleiner null, spricht man von einer endoenergetischen Reaktion. Die für die Reaktion fehlende Energie muss zugeführt werden, damit eine Reaktion stattfindet. Mit der Annahme, dass der Targetkern A keine kinetische Energie besitzt, muss diese Anregungsenergie durch das Projektil aufgebracht werden. Bildet sich ein Compoundkern, wird ein Teil des Impulses des Projektils auf ihn übertragen und er so angeregt. Die Anregungsenergie des Compoundkerns ergibt sich aus der Bindungsenergie des Projektils x im Kern, siehe Formel (15).

$$E_C^* = E_x \left( 1 - \frac{M_x}{M_C} \right) = E_x * \left( \frac{M_A}{M_A + M_x} \right) \quad (15)$$

## Einleitung

$E_C^*$ : Anregungsenergie des Compoundkerns;  $E_x$ : kinetische Energie des Projektils  $x$  und  $M_i$ : Nuklidmasse des Teilchens  $i$  (mit  $i = A$ : Targetkern;  $i = x$ : Projektil und  $i = C$ : Compoundkern).

Die kinetische Energie, die ein Projektil mindestens aufbringen muss, um eine Kernreaktion auszulösen wird Schwellenenergie der Reaktion genannt (16).

$$E_{x(s)} = -Q * \left(1 + \frac{M_x}{M_A}\right) \quad (16)$$

$E_{x(s)}$ : Schwellenenergie;  $\Delta E$ : Energiedifferenz;  $M_i$ : Nuklidmasse des Teilchens  $i$  (mit  $i = A$ : Targetkern;  $i = x$ : Projektil).

Die Art der Kernreaktionen, die ein Partikel auslösen kann, ist weitgehend von seiner kinetischen Energie abhängig. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion ausgelöst wird, steigt sobald die kinetische Energie größer als die Schwellenenergie wird. Im Fall von geladenen Partikeln gilt zu beachten, dass diese in Form (zumeist positiver) Ionen erzeugt und in Beschleunigern, wie z.B. einem Zyklotron, auf die nötige kinetische Energie gebracht werden. Diese Ionen unterliegen auf dem Weg ihrer Annäherung an den Targetkern starken abstoßenden Coulombwechselwirkungen. Dieser Potentialwall muss überwunden werden, bevor es zu einer Kernreaktion kommen kann. Dies bedeutet, dass auch exoenergetische Reaktionen eine Reaktionsschwelle besitzen. Der Betrag der Coulombbarriere kann mit Formel (17) abgeschätzt werden.

$$U \approx \frac{Z_A * Z_x * e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx \frac{Z_A * Z_x}{\frac{1}{A_A^{\frac{1}{3}} + A_x^{\frac{1}{3}}}} \quad (17)$$

$U$ : Coulombpotential;  $Z_A$ : Ladungszahl des Targetkern;  $Z_x$ : Ladungszahl des Projektils;  $e$ : Elementarladung;  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante;  $r$ : Abstand bei dem die Kernkräfte wirken.

Trifft ein Partikel den Targetkern nicht zentral, wird diesem auch ein Drehmoment übermittelt, was Ausdruck in einer Zentrifugalbarriere findet. Es kann beobachtet werden, dass Kernreaktionen bei Energiebeträgen auftreten, die oberhalb des  $Q$ -Werts, jedoch unterhalb der Reaktionsschwelle liegen. Hier überwinden die Projektile den Potentialwall auf Grund des Tunneleffekt [Lieser 1991, Loveland et al. 2006].

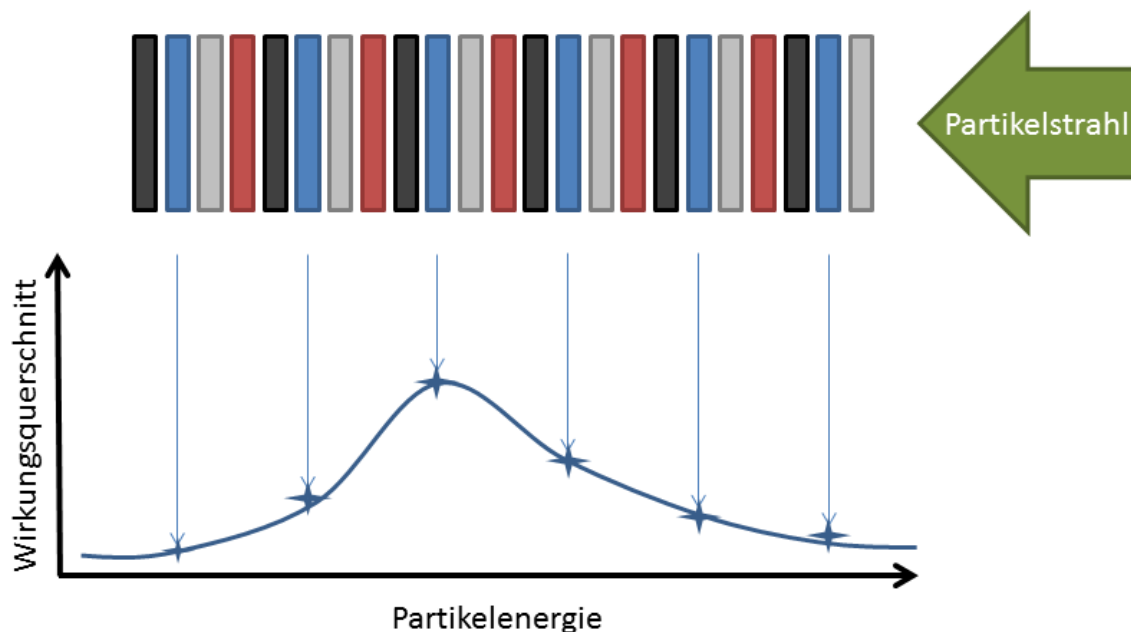
### 1.2.2 Wirkungsquerschnitte

Wirkungsquerschnitte sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Kernreaktion eintritt. Erst die genaue Kenntnis der Abhängigkeit dieser Aktivierungswahrscheinlichkeit von der Projektilenergie, der sogenannten Anregungsfunktion, ermöglicht eine exakte Planung für spätere Anwendungen, etwa der Produktion des Zielnuklids.

Mit der allgemein bekannten Aktivierungsgleichung kann die erzeugte Radioaktivität in Abhängigkeit der Experimentparameter berechnet werden, siehe Formel (18).

$$A = \sigma * \phi * n * (1 - e^{-\lambda * t}) \quad (18)$$

A: erzeugte Aktivität des Zielnuklids;  $\sigma$ : Wirkungsquerschnitt;  $\phi$ : Teilchenfluss; n: Anzahl der beschossenen Targetkerne;  $\lambda$ : Zerfallskonstante des erzeugten Radionuklids; t: Strahldauer.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Stacked-foil Technik. Der Partikelstrahl durchläuft mehrere Pakete bestehend aus Monitor- (rot) und Catcherfolien (hellgrau) sowie Target (blau) und ggf. Absorber (dunkelgrau). Aus der Aktivierung der verschiedenen Targets ergeben sich für verschiedene Energien unterschiedliche Wirkungsquerschnitte (Sterne), hier als Verlauf einer fiktiven Anregungsfunktion dargestellt.

### *Folienstapel-Technik*

Zur Untersuchung von Wirkungsquerschnitten wird üblicherweise die Folienstapel-Technik (stacked-foil-technique) genutzt [Weinreich et al. 1974]. Hierbei werden Pakete aus Monitorfolien, Catcherfolien und Targets mehrfach hintereinander innerhalb eines Targethalter zu einem Stapel (Stack) angeordnet. Die Teilchenenergie wird beim Durchlaufen des Stacks degradiert, siehe Abbildung 1, so dass durch die Folienstapel-Technik bei einer Bestrahlung verschiedene Energiewerte untersucht werden können.

### 1.2.3 Energie- und Flussbestimmung

Bei der Bestrahlung von Targetmaterial (Folienstapeln) ist die genaue Kenntnis der Teilchenenergien in den einzelnen Schichten eines Targets und des gesamten Teilchenflusses von ausschlaggebender Bedeutung.

#### *Theoretische Energiebestimmung*

Die Degradation der Energie eines geladenen Projektils lässt sich durch theoretische Ansätze, wie die Bremsformel nach Bethe [Bethe 1930] für ein definiertes Medium berechnen. Üblich ist darüber hinaus eine empirische Anpassung [Williamson et al. 1966], siehe Formel (19) mit den ergänzenden Formeln (20) und (21).

$$-\frac{dE}{d(\rho x)} = 0,30711 * \frac{Z}{W} * \frac{Z_i^2(E)}{\beta} * \left[ \log \left( \frac{A(E)}{\left[ 1 - \exp \left( -A^{\frac{1}{\rho}}(E) \right) \right]^{\rho}} \right) - \beta^2 - \frac{\delta}{2} \right] \quad (19)$$

$$\rho = 1 + 0,035 * (Z_i^{1,5} + Z^{0,5}) \quad (20)$$

$$A(E) = \sqrt{\frac{1,022 * \beta^2 Q_{max}}{1 - \beta^2}} * \frac{1}{I} \quad (21)$$

dE: Energieverlust; Z: Ladungszahl des Targets; W: Masse des Targets;  $Z_i$ : Ordnungszahl des Projektils; E: Projektilenergie;  $\beta$ : relativistische Projektilgeschwindigkeit;  $Q_{max}$ : maximaler Energietransfer von Projektil auf Elektronen des Targets; I: mittleres Ionisierungspotential des Targets;  $\delta$ : Dichtekorrektur [Sternheimer 1966].

## Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Computerprogramm „STACK“, eine Entwicklung der Arbeitsgruppe im Haus, verwendet, um die verschiedenen Bestrahlungen zu planen. Basierend auf den oben genannten Formalismen, können iterative Berechnungen der Energiedegradation ausgeführt werden.

### *Experimentelle Energie- und Flussbestimmung*

Mit STACK lassen sich die zu erwartenden Teilchenenergien des Partikelstrahls in der jeweiligen Schicht berechnen. Eine experimentelle Kontrolle dieser Werte und des Strahlstroms ist dennoch erforderlich. Da die Projektile geladene Teilchen sind, kann ihr Fluss als elektrischer Strom gemessen werden. Hierfür kann ein sogenannter Faraday-Becher eingesetzt werden, der im Wesentlichen ein Kondensator ist. Durch die von den Projektilen übertragene Ladung wird dieser entladen und die Gesamtladung gezählt. Jedoch ist diese Messtechnik relativ ungenau und kann durch Ladungsverluste verfälscht werden.

Der Teilchenfluss lässt sich experimentell durch die Messung von Monitornukliden bestimmen. Diese werden durch Kernreaktionen mit bekannten und evaluierten Anregungsfunktionen gebildet. Ausgehend von der Aktivierungsgleichung, Formel (18), kann bei bekannter Projektilenergie durch Messung der gebildeten Aktivität der Teilchenfluss gemäß Formel (22) ermittelt werden.

Alternativ ermöglicht Formel (23) bei bekanntem Fluss die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts, und da die Anregungsfunktion bekannt ist, somit auch der Teilchenenergie.

$$\phi = \frac{A_{exp}(EOB)}{\sigma_i * n * (1 - e^{-\lambda * t_B})} \quad (22)$$

$$\sigma_i = \frac{A_{exp}(EOB)}{\phi * n * (1 - e^{-\lambda * t_B})} \quad (23)$$

$\phi$ : Teilchenfluss;  $A_{exp}(EOB)$ : experimentell bestimmte Aktivität zum Ende der Bestrahlung;  $\sigma_i$ : Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion bei Energie i; n: Teilchenzahl,  $\lambda$ : Zerfallskonstante des Radionuklids;  $t_B$ : Bestrahlungsdauer.

## Einleitung

Die Qualität der Ergebnisse dieser Methode der Energiebestimmung ist jedoch direkt von der exakten Bestimmung des Projektilflusses abhängig. Für eine alternative Möglichkeit der Energiebestimmung werden zwei Monitornuklide mit bekannten Anregungsfunktionen benötigt, die aus dem gleichen Targetmaterial entstehen. Die Teilchenenergie lässt sich nach Formel (24) als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte dieser beiden Monitornuklide darstellen [Piel et al. 1992].

$$E = f\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) \quad (24)$$

E: Teilchenenergie;  $\sigma_1$ : Wirkungsquerschnitt von Monitornuklid 1 bei dieser Energie;  
 $\sigma_2$ : Wirkungsquerschnitt von Monitornuklid 2 bei dieser Energie.

Diese Funktion erlaubt die experimentelle Bestimmung der Teilchenenergie unabhängig von der Anzahl der Targetteilchen und des Teilchenflusses [Piel et al. 1992]. Für beide Monitornuklide gilt die Formel (23), woraus sich Formel (25) ergibt.

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{A_{exp;1}(EOB)}{A_{exp;2}(EOB)} * \frac{(1 - e^{-\lambda_2 * t_B})}{(1 - e^{-\lambda_1 * t_B})} \quad (25)$$

$\sigma_j$ : Wirkungsquerschnitt von Monitornuklid j bei dieser Energie;  $A_{exp;j}(EOB)$ : experimentell bestimmte Aktivität des Monitornuklids j zum Ende der Bestrahlung;  $\lambda_j$ : Zerfallskonstante des Radionuklids j;  $t_B$ : Bestrahlungsdauer; j = 1,2.

Da das Verfahren auf dem Verhältnis bekannter Wirkungsquerschnitte beruht, ist eine gewisse Steigung im Verlauf dieser Verhältnisfunktion notwendig, um die daraus folgende Teilchenenergie ausreichend genau zu identifizieren. An Umkehrpunkten tritt der Fall der Nichteindeutigkeit der Verhältnisfunktion auf, und eine genaue Energiebestimmung ist in diesem Bereich schwierig.

Nach der Bestimmung der Energie von einzelnen Monitorfolien kann für diese mit Formel (22) der Teilchenfluss errechnet werden, der über den gesamten Stack als konstant angenommen werden kann.

## 1.3 Messung der Radioaktivität

Die Stoffmengen radioaktiver Substanzen sind oft so gering, dass eine Identifikation über chemische Analysen nicht eindeutig erfolgen kann. Stattdessen wird die von der Substanz emittierte Strahlung genutzt, um qualitative und quantitative Messungen durchzuführen.

### 1.3.1 $\gamma$ -Spektrometrie

Zur Untersuchung der  $\gamma$ -Strahlung werden meist hochreine Germaniumkristalle als Detektoren verwendet. Die  $\gamma$ -Quanten treten mit dem Detektormaterial in Wechselwirkung, wodurch sie schwache Ströme induzieren, welche durch eine Messelektronik in ein Spektrum umgewandelt werden [Loveland et al. 2006]. Monoenergetische  $\gamma$ -Quanten, die während eines Kernzerfalls auftreten, bewirken durch den Photoeffekt klar definierte Peaks im Energiespektrum. Durch diese Maxima ist es möglich, verschiedene Radionuklide zu differenzieren und zu quantifizieren.

### 1.3.2 Röntgenspektrometrie

Für die Messung von Röntgenstrahlung werden ebenfalls Halbleiterdetektoren eingesetzt, wobei der Detektionsbereich von Röntgendetektoren deutlich niedriger als der von normalen HPGe-Spektrometern liegt. Um dies zu erreichen, wird in die Schutzkappe des Kristalls ein Fenster deutlich dünneren Materials, zumeist Beryllium, Kohlefaser oder Glimmer, eingesetzt. Durch die geringe Schichtstärke werden die schwachen Röntgenstrahlen nicht absorbiert, bevor sie auf den Detektorkopf treffen. Darüber hinaus verfügen Röntgendetektoren auch über eine abweichende Schalttechnik.

Für eine quantitative Röntgenmessung ist darüber hinaus die Geometrie und Beschaffenheit des Messpräparats von entscheidender Bedeutung. Es muss praktisch masselos und dünn genug sein, um Selbstabsorption zu vermeiden. Weiterhin darf keine isotope Kontamination vorliegen, da auch inaktives Material durch die Wechselwirkungen zur Emission von Röntgenstrahlung angeregt werden kann. Außerdem ist eine punktförmige Geometrie wichtig, um aufwendige Korrekturen zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit zu vermeiden



### 1.3.3 $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung

Die von protonenreichen Kernen emittierten Positronen senden Vernichtungsstrahlung in Form von zwei 511 keV  $\gamma$ -Quanten in einem Winkel von nahezu  $180^\circ$  aus. Zur Messung dieser Annihilationsstrahlung werden zwei  $\gamma$ -Detektoren im gleichen Abstand von der Probe einander gegenüber positioniert und in Koinzidenz geschaltet. Nur wenn in beiden Detektoren innerhalb einer kurzen, aufbauabhängigen Auflösungszeit (üblich 10-100 ns) gleichzeitig je ein Signal im Energiefenster um 511 keV registriert wird, zählt die Messelektronik ein Ereignis.

Das Messpräparat muss symmetrisch zu beiden Detektoren aufgebaut sein. Besonders für hochenergetischen Positronenstrahler wird das Präparat zusätzlich von Absorbermaterial eingefasst, um die Annihilation im Präparat zu garantieren.

## 1.4 Chemische Trennverfahren

Eine der Kernaufgaben der Chemie ist die selektive Abtrennung eines gewünschten Stoffes von anderen Stoffen. Dabei kann es sich beispielsweise um die Isolierung eines Reaktionsprodukts von Nebenprodukten oder Edukten handeln. Hierfür existiert eine große Bandbreite an Verfahren. Diese basieren sowohl auf rein physikalischen Methoden wie zum Beispiel Filtrationsverfahren oder Destillation, andererseits werden auch physikalisch-chemische Unterschiede der zu trennenden Spezies genutzt, etwa bei elektrochemischen Abscheidungen oder Extraktionsmethoden.

Das geeignete Verfahren orientiert sich stark an der gegebenen Trennproblematik sowie an der angestrebten Reinheit des Produktes. So könnte zum Beispiel eine hohe Reinheit im Vordergrund stehen, wobei Verluste der zu isolierenden Spezies in Kauf genommen werden können. Im Gegensatz dazu werden oft kleinere Verunreinigungen des Produkts in Kauf genommen, solange zumindest der Hauptteil der Zielsubstanz gewonnen werden kann. Der ideale Fall ist natürlich eine möglichst effektive Abtrennung mit einer maximalen Ausbeute. Ein weiterer wichtiger Faktor bei radioaktiven Produkten ist die angestrebte spezifische Aktivität.

Der inaktive Bruchteil an der Stoffmenge einer Spezies, vergleiche Formel (5), wird isotoper Träger genannt. Oft wird Träger zugesetzt, um eine chemische Reaktion mit einer radioaktiven Spezies durchzuführen. Wenn die radioaktiven Spezies chemisch identisch mit der zugefügten Substanz ist, dann ist der Träger isotop. Ein Träger kann auch nicht-isotop sein, wenn sich Träger und radioaktive Spezies chemisch

## Einleitung

ausreichend ähnlich sind. Das nicht-isotope Produkt kann nach der Reaktion abgetrennt werden, wodurch trotz Trägerzusatz hohe spezifische Aktivitäten möglich sind.

Trägerarme radioaktive Spezies können auf Grund ihrer sehr kleinen Stoffmenge als ideale Systeme bezüglich der Einstellung chemischer Gleichgewichte betrachtet werden, welche bei makroskopischen Stoffmengen oft kinetisch gehemmt sind. Daraus resultiert oft ein von makroskopischen Reaktionen abweichendes chemisches Verhalten trägerarmer Spezies.

Wird die gesamte Stoffmenge ausschließlich von der radioaktiven Spezies gebildet, wird diese trägerfrei (engl. *carrier free*, kurz c.f.) genannt. Oftmals kann die Trägerfreiheit jedoch nicht sichergestellt werden, da verwendete Chemikalien eventuell im Spurenbereich, bzw. darunter, isotopen Träger enthalten. Deshalb wird ein solches Produkt als frei von Trägerzusatz (engl. *no carrier added*, kurz n.c.a.) bezeichnet.

Wie unten in Kapitel 1.5 erläutert ist für eine *in vivo* Diagnostik nach dem Tracer-Prinzip fast immer eine möglichst hohe spezifische Aktivität wichtig, um Störungen des beobachteten Systems auszuschließen.

### 1.4.1 Chromatographie

Neben klassischen Trennmethoden wie Fällungsreaktionen oder Flüssig-Flüssig-Extraktion werden hierfür in der Nuklearchemie vor allem schnelle chromatographische Methoden angewandt, da sie meist ohne den Zusatz von Trägermaterial auskommen.

Unter Chromatographie werden alle physikalisch-chemischen Verfahren verstanden, die auf Wechselwirkungen zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruhen und zur Auftrennung verschiedener Spezies genutzt werden. Ein Filtrationseffekt zum Beispiel ergibt sich, wenn unterschiedliche Spezies allein wegen ihrer jeweiligen Größe verschieden schnell transportiert werden. Ebenso werden ionische oder aber komplexchemische Wechselwirkungen genutzt, bei denen die Trennung durch unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten der zu trennenden Elemente möglich wird.

Die verschiedenen Arten der Chromatographie werden durch die Aggregatzustände, der bei ihnen verwendeten mobilen und stationären Phasen unterschieden. Eine weitere Unterscheidung, die eher auf der praktischen Durchführung beruht, ist

## Einleitung

darüber hinaus gebräuchlich: So werden etwa oft Dünnschicht- oder Papierchromatographie für experimentellen Nachweis verwendet. Säulenchromatographische Verfahren werden ebenfalls für die Analytik genutzt, finden aber auch verbreitet präparative Verwendung. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Trennung von (radioaktiven) Metallen betrachtet.

### *Ionenaustauschchromatographie*

Bei ionenchromatographischen Verfahren werden unterschiedliche Spezies anhand ihrer Ladung aufgetrennt. Als stationäre, feste Phase werden dabei üblicherweise Kunstharze verwendet, die an ihrer Oberfläche mit verschiedenen anionischen oder kationischen Gruppen funktionalisiert wurden. Anionische Harze tragen an ihrer Oberfläche kationische Gruppen mit anionischen Gegenionen, kationische Harze entsprechend umgekehrt. Als mobile Phase dienen üblicherweise wässrige Lösungen, in denen die zu trennenden Spezies in ionischer Form vorliegen.

### *Extraktionschromatographie*

Anders als bei der Ionenchromatographie findet bei der Extraktionschromatographie die Wechselwirkung nicht zwischen dem Harz und der mobilen Phase statt. Das Harz hingegen ist in diesem Fall eine reine Trägermatrix, auf der ein organischer Extraktant adsorbiert ist, der die zu trennenden Spezies unterschiedlich stark komplexiert. Extraktionschromatographie ist somit ein Sonderfall der Flüssig-Flüssig-Chromatographie. Als Extraktanten dienen z.B. verschiedene Kronenether, langkettige Amine oder Phosphate; allgemein Stoffgruppen, die in der Lage sind reversible Komplexbindungen zu Metallionen zu bilden.

## **1.4.2 Allgemeine chromatographische Kenngrößen**

Zur Bewertung der Effektivität eines chromatographischen Systems, existieren eine Reihe von Kenngrößen. Zugrunde liegt das Massenwirkungsgesetz, siehe Formel (26) bzw. daraus folgend Formel (27).



$$K = \frac{c^c(C) * c^d(D)}{c^a(A) * c^b(B)} \quad (27)$$

K: Gleichgewichtskonstante;  $c^i(I)$ : Konzentration des Stoffes I zur Potenz des zugehörigen Stöchiometriefaktors i; I = A,B,C, D und i = a,b,c,d.

Wichtig für die Gültigkeit von Formel (27) ist die Voraussetzung, dass eine Reaktion im Gleichgewicht betrachtet wird. Für die Bewertung eines chromatographischen Systems ist es irrelevant, ob die Art der Wechselwirkung rein physikalischer, oder chemischer Natur ist, solange die zugrunde liegende Reaktion reversibel und im Gleichgewicht bleibt.

Hierbei gilt, dass die Summe der Stoffmengen in dem gesamten System konstant ist. Unter Berücksichtigung der Formeln (27) und (28) gilt für die Verteilung eines Stoffes in der mobilen Phase zur stationären Phase Formel (29) [Skarnemark 2003, Pourmand und Dauphas 2010].

$$c_{stat.} = c_0 - c_{mobil} \quad (28)$$

$$K_D = \left[ \frac{n_0 - n_{mobil}}{n_{mobil}} \right] * \frac{V_{mobil}}{V_{stat.}} \quad (29)$$

$K_D$ : Gleichgewichtskonstante der Verteilung, auch *Verteilungskoeffizient* genannt;  $n_0$ : Stoffmenge vor der Verteilung;  $n_{mobil}$ : Stoffmenge in der mobilen Phase;  $V_{mobil}$ : Volumen der mobilen Phase;  $V_{stat.}$ : Volumen der stationären Phase.

Zur Bewertung der Trennleistung eines Systems, werden die Verteilungskoeffizienten entsprechend Formel (30) ins Verhältnis gesetzt.

$$\alpha = \frac{K_D(A)}{K_D(B)} \quad (30)$$

$\alpha$ : Trennfaktor;  $K_D(A)$ : Verteilungskoeffizient für Komponente A;  $K_D(B)$ : Verteilungskoeffizient für Komponente B.

Je größer der Trennfaktor, desto besser lässt sich A von B bei gegebenen Bedingungen trennen.

## 1.5 Radioaktivität in der Medizin

Schon kurz nach der Entdeckung der Radioaktivität und deren Eigenschaften wurden erste Konzepte erdacht, wie dieses Phänomen auch in der Medizin nutzbringend einzusetzen ist. Die frühen Arbeiten von George de Hevesy waren wegweisend, in denen das Konzept der Tracermethode entwickelt wurde. Diese erlaubt aus der Beobachtung einer kleinen Teilmenge Rückschlüsse auf ein Gesamtsystem zu ziehen [Hevesy 1923]. Die Strahlung, die von radioaktiven Nukliden ausgesandt wird, ist leicht zu detektieren, was sie für die Verwendung in der Tracermethode empfiehlt. Mit Hilfe radioaktiver Tracer wurden viele Fragestellungen der Biochemie aufgeklärt und sie ermöglichen Einblicke in pharmakologische Zusammenhänge. Ebenfalls wurde früh die Verwendung der Radioaktivität als Heilmittel diskutiert, wie in einer kürzlich erschienen Übersicht überzeugend dargestellt wurde [Ruth 2009].

In der modernen Nuklearmedizin werden die Anwendungen von Radioaktivität in zwei große Teilbereiche unterteilt: Diagnose und Therapie.

### 1.5.1 Medizinische Anwendungsgebiete von Radionukliden

#### *Diagnose*

Für nuklearmedizinische Diagnosen werden gezielt Moleküle, deren Aufbau entweder einer biologisch bzw. pharmakologisch wirksamen Substanz entspricht oder eine solche imitiert, mit radioaktiven Atomen markiert und einem Patienten verabreicht. Im Körper des Patienten kann die Strahlung nicht invasiv verfolgt werden und sogar mittels bildgebender Techniken wie der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) und der Einzelphotonenemissions-Tomographie (engl. SPECT) die Aktivitätsverteilung im Körper örtlich aufgelöst dargestellt werden. Im Gegensatz zu anderen bildgebenden Verfahren können bei Verwendung geeigneter markierter Verbindungen gezielt biochemische Vorgänge beobachtet und somit funktionelle Informationen gewonnen werden. Radionuklide, die für eine nuklearmedizinische Diagnose genutzt werden sollen, müssen dafür gewisse physikalische Voraussetzungen erfüllen [Qaim und Coenen 2005].

Grundsätzlich wird eine durchdringende  $\gamma$ -Strahlung benötigt, damit der Zerfall des Radionuklids außerhalb des Körpers beobachtet werden kann. Gleichzeitig sollte das Radionuklid möglichst keine Teilchenstrahlung emittieren, da diese eine unnötige Strahlenbelastung für den Patienten bedeutet. Im Fall von SPECT sollte sich die Energie des  $\gamma$ -Quants etwa im Energiefenster von 100-200 keV befinden [Greer et

## Einleitung

al. 1982, Qaim 2012]. Eine zu hohe Energie ist aus zwei Gründen nachteilhaft. Zum einen besteht eine geringere Wahrscheinlichkeit, dass ein den Detektor treffender  $\gamma$ -Quant registriert wird, wodurch die Effizienz verringert wird, zum anderen erhöht sich die Strahlenbelastung für das ihn betreuende Personal.

Bei der PET wird die bei der Vernichtung eines Positrons emittierte Annihilationsstrahlung registriert. Radionuklide, die für diese Technik in Frage kommen, sollten nach Möglichkeit reine Positronenstrahler sein, da mit steigender Positronenenergie die Annihilation weiter vom ursprünglichen Zerfallsort des Radionuklids entfernt stattfindet, womit sich die Ortsauflösung der PET mit zunehmender Teilchenenergie verschlechtert [Thompson 1990, Schmidt und Smith 2005, Jødal et al. 2012]. Der Vorteil von PET ist die Möglichkeit der Quantifizierbarkeit der gemessenen Radioaktivität durch Referenzmessungen, die eine genaue Bestimmung Bioverteilung der radioaktiven Stoffe ermöglicht [Herzog et al. 1990]. Dadurch ist es möglich, je nach experimentellem Ansatz Stoffwechselvorgänge, Rezeptorverteilungen, die Anreicherung eines Radiotracers in einem Tumor oder eine Dosisabschätzung zu erstellen.

Unabhängig von dem genutzten bildgebenden Verfahren ist die Halbwertszeit eines Nuklids entscheidend für seine Anwendung. Ist die Halbwertszeit sehr kurz, z.B. wenige Minuten, ist dies ideal um schnelle Prozesse, wie etwa die Lungenventilation bei der Atmung zu untersuchen. Untersuchungen von Stoffwechselvorgängen hingegen dauern länger und benötigen Nuklide mit einer längeren Halbwertszeit von mehreren Stunden bis hin zu wenigen Tagen. Weitere limitierende Faktoren sind die chemische Präparation des Radiopharmakons nach der Erzeugung des Nuklids und die Transportlogistik zum Einsatzort. Eine zu große Halbwertszeit erhöht unnötig die Strahlenbelastung für den Patienten.

## *Therapie*

Neben der Erkennung von krankhaften physiologischen Vorgängen oder Zuständen ist deren Therapie die essentielle Aufgabe der Medizin. Neben einer klassischen medikamentösen oder chirurgischen Behandlung existieren auch nuklearmedizinische Therapieansätze. Die ionisierende Strahlung radioaktiver Materialien wird dafür eingesetzt die DNA-Stränge in krankhaftem Gewebe zu zerstören [Heppeler et al. 2000]. Hierbei wird zwischen externer Bestrahlung, etwa mit starken  $\gamma$ -Quellen, und interner Radiotherapie unterschieden.

**Tabelle 1:** Physikalische Eigenschaften therapeutischer Radionuklide, adaptiert von [Sofou 2008].

Emittiertes Teilchen	Energie	Reichweite	Anwendungsbereich
$\beta^-$	0,05 – 2,3 MeV	0,2 – 12 mm	Metastasen
$\alpha$	5 – 9 MeV	40 – 100 $\mu\text{m}$	Mikrometastasen
Auger-Elektronen	eV - keV	Mehrere nm	einzelne Zellen

Bei letzterer wird ein radioaktives Nuklid in ein Molekül (Vehikel) eingebracht, das den Transport an den Wirkungsort ermöglicht. Anders als für Diagnoseanwendungen werden gezielt Teilchenstrahler als Therapienuklide eingesetzt, damit aufgrund des hohen linearen Energietransfers (LET-Wert) der emittierten Teilchen eine effiziente Zerstörung der krankhaften Zellen sichergestellt wird [Sofou 2008]. Je nach Methode und Ziel der Radiotherapie sind die physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Strahler verschieden gut geeignet, siehe Tabelle 1.

Soll ein großes Areal, etwa ein inoperabler, verzweigter Tumor, oder mehrere Metastasen bestrahlt werden, bieten sich  $\beta^-$ -Strahler an. Auf diese Weise können mehrere Zellen durch ein einzelnes  $\beta^-$ -Teilchen getroffen werden.

Im Vergleich dazu haben  $\alpha$ -Strahler nur etwa die Reichweite von einem bis mehreren Zelldurchmessern und ermöglichen so bei selektiver Anreicherung an krankhaften Zellen prinzipiell eine äußerst gezielte Therapie von entartetem Gewebe bei gleichzeitiger Schonung von gesunden Zellen. Die Reichweite von Auger-Elektronen beträgt hingegen nur etwa den Durchmesser eines Zellkerns, weshalb die Auger-Emitter gezielt in den Kern einer kranken Zelle eingeschleust werden müssen.

Maßgebend für eine gezielte, patientenorientierte Therapie sind neben der diagnostischen Früherkennung einer Erkrankung Informationen über die genaue Beschaffenheit und Verteilung des krankhaften Gewebes, die durch bildgebende Verfahren ermöglicht werden. Dadurch können Überdosierungen und Nebenwirkung bei konstantem Therapieerfolg minimiert werden. Ebenfalls wird eine Therapieüberwachung möglich, um die Behandlung gegebenenfalls modifizieren zu können. Um dieses Ziel zu erreichen, bedarf es diagnostischer Radiotracer, die sich wie die eingesetzten Therapeutika verhalten.

In der Nuklearmedizin beschreibt man dies durch den Begriff „Theragnostikum“ (engl. *theranostic* aus *therapy* und *diagnostic*) [Finn et al. 1997, Baum und Kulkarni 2012]. Hierbei sind besonders Radioisotopenpaare, von denen eines die Anforderung der

Therapie und das andere die der Diagnose erfüllt, interessant, da sich die markierte Substanz bei beiden Anwendungen biochemisch gleich verhält [Cutler et al. 2012].

### 1.5.2 Produktion medizinisch relevanter Radionuklide

Medizinisch relevante Radionuklide zeichnet im Allgemeinen eine relativ kurze Halbwertszeit aus. Hierbei sind Therapienuklide zumeist mit Halbwertszeiten von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen längerlebiger als solche, die in der Diagnose eingesetzt werden, deren Halbwertszeit zwischen einigen Minuten zu wenigen Stunden variieren. Unabhängig von ihrer Verwendung müssen diese Radionuklide künstlich durch induzierte Kernreaktionen erzeugt werden. Es werden drei grundsätzliche Produktionsmöglichkeiten unterschieden: am Reaktor, am Teilchenbeschleuniger und mittels Generator.

#### *Produktion am Reaktor*

Bei der kontrollierten Kernspaltung von spaltbarem Material entstehen hohe Flüsse von thermischen Neutronen. Diese sind ideal, um neutroneninduzierte Kernreaktionen durchzuführen. In speziellen Forschungsreaktoren sind Bestrahlungsplätze eingerichtet, die Produktionsreaktionen ermöglichen. Die zumeist vorherrschenden  $(n,\gamma)$ -Kernreaktionen führen zu neutronenreicheren Kernen, also in der Regel zu  $\beta^-$ -aktiven Radioisotopen des Targetmaterials. Das führt dazu, dass meist keine hohe spezifische Aktivität erreicht wird. Es existieren jedoch auch Ausnahmen, nämlich bei indirekten Verfahren, bei denen das eigentliche Zielnuklid das Zerfallsprodukt des  $\beta^-$ -aktiven Kerns ist. Ein typisches Beispiel ist die  $^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131}\text{Te}$  Kernreaktion. Das Reaktionsprodukt  $^{131}\text{Te}$  zerfällt zu  $^{131}\text{I}$  mit hoher spezifischer Aktivität, welches als Therapienuklid genutzt wird.

#### *Produktion am Teilchenbeschleuniger*

Anders als bei den neutroneninduzierten Reaktionen sind bei der Bestrahlung mit geladenen Teilchen zum einen neutronenarme Radionuklide als Produkte erreichbar. Zum anderen sind diese auf Grund der Änderung der Kernladungszahl in der Regel ungeträgert bzw. trägerarm, was maximale spezifische Aktivitäten ermöglicht und gerade für die Diagnostik mit PET entsprechend dem Tracerprinzip ideal ist. Für die Produktion von solchen medizinisch relevanten Radionukliden werden oft Zyklotrone eingesetzt. In selteneren Fällen sind als Teilchen auch Deuteronen oder  $\alpha$ -Teilchen



## Einleitung

verfügbar. In einzelnen Einrichtungen können auch andere Ionen beschleunigt werden, diese dienen jedoch nicht der Produktion, sondern der Forschung.

Die sogenannten „organischen“ PET-Nuklide  $^{15}\text{O}$ ,  $^{11}\text{C}$  und  $^{18}\text{F}$  sind typische Beispiele für Radionuklide, die an einem Teilchenbeschleuniger erzeugt werden. Sie können durch Markierungsverfahren kovalent in organische Moleküle eingebaut werden.

### *Produktion mit Generatorsystemen*

Nicht immer ist ein Kernreaktor oder ein Zyklotron verfügbar von dem die für eine nuklearmedizinische Untersuchung benötigten Radionuklide direkt bezogen werden können. Solche Einrichtungen sind äußerst kostenintensiv und erfordern einen hohen apparativen Aufwand.

Durch die Generatormethode wird eine flächendeckende Versorgung unabhängig von solchen Produktionseinrichtungen ermöglicht. Sie stellt eine Möglichkeit zur indirekten Radionuklidproduktion dar. Das Grundprinzip basiert auf dem radioaktiven Gleichgewicht zwischen einem längerlebigen Mutternuklid und dem Tochternuklid, siehe Kapitel 1.1.2, welches das eigentliche Produkt darstellt [Gleason 1960].

Das Mutternuklid wird an einem Reaktor oder an einem Zyklotron erzeugt, chemisch aufgearbeitet und an den eigentlichen Einsatzort verschickt. Das bei dem Zerfall des Mutternuklid entstehende Tochternuklid wird chemisch abgetrennt und kann dann anschließend eingesetzt werden. Diese chemische Abtrennung wird durch den Einsatz von chromatografischen Säulen ermöglicht. Das Mutternuklid ist auf der Matrix der Säule fixiert, das Tochternuklid hingegen nicht und kann durch ein entsprechend gewähltes Laufmittel regelmäßig eluiert werden [Lieser 1976]. Es sind komplette Systeme verfügbar, die einen Routineeinsatz dieser Methode ermöglichen. Hierbei muss die radionuklidische und radiochemische Reinheit des Produkts gewährleistet sein. Typische Generatorknuklidpaare sind  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  und  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$  [Qaim 2012].

### **1.5.3 Radionuklide des Titans und Scandiums von Interesse für die Nuklearmedizin**

Die Metalle Titan und Scandium sind Elemente der IV. bzw. III. Gruppe. Während Scandium in vorwiegend dreiwertiger Form auftritt und sich chemisch sehr ähnlich den Lanthaniden verhält, ist Titan ein typisches Übergangsmetall. Es tritt vorwiegend

**Tabelle 2:** Neutronenarme Scandium- und Titanisotope.

Nuklid	Zerfallsart	$E_{\max}(\beta^+)$ [keV]	Intensivste $\gamma$ -Linie [keV]	Halbwertszeit	Möglicher Einsatz
$^{43}\text{Sc}$	88% $\beta^+$ , 12% EC	1199	373 (23%)	$3,89 \pm 0,01$ h	PET
$^{44g}\text{Sc}$	94% $\beta^+$ , 6% EC	1474	1157 (100%)	$3,93 \pm 0,01$ h	PET
$^{44m}\text{Sc}$	99 % IT, 1% EC	-	271 (87)	$58,6 \pm 0,1$ h	-
$^{44}\text{Ti}$	100% EC	-	78 (96%)	$63 \pm 3$ a	Generator
$^{45}\text{Ti}$	85% $\beta^+$ , 15% EC	1040	720 (<1%)	$3,08 \pm 0,01$ h	PET

in vierwertiger Form auf und zeigt eine vielfältige Komplexchemie. Für die Anwendung in der Nuklearmedizin ist eine ganze Reihe an Radioisotopen dieser beiden Elemente von Interesse. Der Fokus dieser Arbeit, liegt hierbei auf den neutronenarmen Nukliden und deren Anwendbarkeit, insbesondere für PET-Studien. In Tabelle 2 sind die Zerfallseigenschaften und die daraus resultierenden grundsätzlichen Verwendungsmöglichkeiten aufgelistet.

#### *Allgemeine Vorbemerkungen zur Datenlage*

Die nuklearen Daten sind entscheidend für die Evaluierung eines Nuklides. Dies gilt sowohl für die Zerfallseigenschaften, welche die grundsätzliche Anwendbarkeit entscheidend bedingen, als auch für die Wirkungsquerschnitte der Kernreaktionen, die für die Produktion des entsprechenden Nuklids von Bedeutung sind kommen. Letztere werden benötigt, um die Verfügbarkeit eines prinzipiell geeigneten Nuklids einschätzen zu können.

Im Fall der neutronenarmen Nuklide von Titan und Scandium ist vor allem die Datenlage zur Produktion zum Teil äußerst lückenhaft, bzw. widersprüchlich. So sind für die Produktion der Scandiumisotope zumeist nur Daten für angereichertes Targetmaterial bekannt. Ein Großteil dieser Wirkungsquerschnitte wurde von Levkovskij veröffentlicht [Levkovskij 1991]. Diese Sammlung von Reaktionswirkungsquerschnitten ist äußerst umfangreich, jedoch wurden nur wenige experimentelle Details beschrieben; ebenso fehlen Abschätzungen zur Unsicherheit der veröffentlichten Werte. Teilweise wird nach geltender Literaturlage empfohlen, die Daten von Levkovskij mit Korrekturfaktoren zu versehen [Levkovskij 1991, Qaim et al. 2014]. Die Datensätze anderer Arbeitsgruppen hingegen sind fragmentarisch,

## Einleitung

wurden mit fehleranfälligen Messmethoden oder auf Basis veralteter theoretischer Werte erzeugt.

### *Die Titanisotope $^{44}\text{Ti}$ und $^{45}\text{Ti}$*

Das Titanisotop  $^{45}\text{Ti}$  verfügt mit ca. 85% über eine hohe Positronenintensität, und seine Positronenenergie ist mit maximal etwa 1 MeV deutlich kleiner als die der meisten anderen Positronenemitter. Es konnte gezeigt werden [Laforest et al. 2002, Vāvere et al. 2005a], dass die Ortsauflösung von  $^{45}\text{Ti}$  in PET-Messungen sehr gut ist. Die begleitende  $\gamma$ -Strahlung liegt zwar oberhalb des Energiefensters für PET-Messungen, ist jedoch mit weniger als 1% von so geringer Intensität, dass sie für die PET-Anwendung vernachlässigt werden kann. Die Halbwertszeit von über drei Stunden macht  $^{45}\text{Ti}$  dabei auch für Studien langsamer biochemischer Prozesse interessant [Merrill et al. 1978, Ishiwata et al. 1991].

Seine Produktion erfolgte bisher über die  $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$  Kernreaktion an einem medizinischen Zyklotron mit 14,5 MeV Protonen [Vāvere et al. 2005a, Tang 2008]. Die Abtrennung von n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  erfolgte über eine anschließend durchgeführte Kationenaustauschchromatographie [Nelson et al. 1964, Vāvere et al. 2005a, Kuhn 2011].

Eine erste Markierung von Transferrin erfolgte mit Hilfe einer  $^{45}\text{Ti}$ -Citrat Lösung [Vavere und Welch 2005b, Salber et al. 2010]. Darüber hinaus hat das Radionuklid ein großes Potential für die Therapiekontrolle, z.B. bei der Chemotherapie mit Titanverbindungen. Verschiedene Titanorganyle, etwa Titanocene zeigen cytotoxische Eigenschaften [Eger et al. 2010, Immel et al. 2011], und können potentiell zur Behandlung von Krebs eingesetzt werden.

Das deutlich langlebigere Isotop  $^{44}\text{Ti}$  hat nur indirekt Relevanz für die nuklearmedizinische Anwendung. Es ist als Mutternuklid für einen  $^{44}\text{Ti}/^{44g}\text{Sc}$  Generator attraktiv und in der Diskussion. Mit seiner sehr langen Halbwertszeit von 63 Jahren und den geringen Wirkungsquerschnitten der  $^{nat}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$  Kernreaktion [Daraban et al. 2009] kann es, jedoch nur mit großem Aufwand und in kleinem Umfang gebildet werden.

## Einleitung

### *Die Scandiumisotope $^{43}\text{Sc}$ und $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$*

Die PET-Nuklide  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  bilden mit  $^{47}\text{Sc}$  ( $T_{1/2}$ : 3,35 d), einem  $\beta^-$ -Strahler und potentiell Therapienuklid, sehr interessante theragnostische Paare [Połosak et al. 2013].

Das Radionuklid  $^{43}\text{Sc}$  ist ein Positronenstrahler und als solcher ein potentielles PET-Nuklid. Die sehr hohe Positronenintensität von 88% bei einer gleichzeitig niedrigen maximalen Positronenenergie von etwa 1,2 MeV ist ideal für die Anwendung in der Diagnose. Zwar verfügt es über eine starke  $\gamma$ -Linie bei ca. 372 keV, diese kann jedoch durch Einstellen eines Energiefensters während einer PET-Messung vernachlässigt werden, wie in einem Reviewartikel gezeigt wurde [Lubberink und Herzog 2011].

Aufgrund der relativ langen Halbwertszeit von beinahe vier Stunden sind mit diesem Isotop die Beobachtung langsamer biochemischer Prozesse möglich, was mit den typischen „organischen“ PET-Nukliden nicht erreicht werden kann.

$^{43}\text{Sc}$  ist nur durch die Produktion an einem Zyklotron verfügbar.

Bei der Produktion von  $^{44}\text{Sc}$  an einem Zyklotron tritt neben dem Grundzustand immer auch das Kernisomer  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  auf, weswegen beide zusammen diskutiert werden. Der Grundzustand stellt das eigentlich interessante Nuklid dar (vergleiche Tabelle 2). Mit einer sehr hohen Positronenintensität ist es prinzipiell gut für PET-Anwendungen geeignet. Jedoch ist die begleitende, intensive  $\gamma$ -Strahlung (ca. 100%) mit 1,15 MeV hochenergetisch, was sowohl für den Strahlenschutz, als auch für die PET-Messung problematisch ist. Anders als bei der niederenergetischen  $\gamma$ -Strahlung von  $^{43}\text{Sc}$  kann die 1,15 MeV Linie nicht durch die Einrichtung eines begrenzten Detektionsbereichs ignoriert werden und macht aufwändigere Korrekturen notwendig [Lubberink und Herzog 2011].

Die Halbwertszeit ist mit knapp 4 h etwa so groß wie die des  $^{43}\text{Sc}$ , was beide Isotope für die gleichen Anwendungen empfiehlt. Ebenfalls ist es ohne zusätzliche isotope Kontaminationen in hohen Ausbeuten nur durch die Bestrahlung von angereichertem Material zu erhalten. Ein Nachteil ist die Koproduktion der isomeren Form, die in den meisten Fällen als langlebige isotope Kontamination betrachtet werden muss. In einem von Huclier-Markai et al. vorgestellten Konzept soll  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  gezielt erzeugt

## Einleitung

werden, um als Mutternuklid in einem *in vivo* Generator zu dienen [Huclier-Markai et al. 2013].

Eine alternative Produktionsweise ist die Verwendung eines  $^{44}\text{Ti}/^{44\text{g}}\text{Sc}$ -Generators, wie Greene und Hillman postulieren [Greene und Hillman 1967]. Das langlebige  $^{44}\text{Ti}$  zerfällt nur in den Grundzustand  $^{44\text{g}}\text{Sc}$ , sodass keine isotope Verunreinigung auftreten. Erste Arbeiten [Filosofov et al. 2010, Loktionova 2010] zeigten die prinzipielle Anwendbarkeit des Systems und es existieren auch bereits erste Arbeiten, in denen eine Markierungsschemie für trägerarmes Scandium etabliert wurde ([Pruszyński et al. 2010, Huclier-Markai et al. 2011, Majkowska-Pilip und Bilewicz 2011]). Die Produktion des Mutternuklids ist jedoch sehr aufwändig, was den praktischen Nutzen dieses Generatorsystems einschränkt.

## 2. Ziele der Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit verfolgten Ziele lassen sich in verschiedene Schwerpunkte unterteilen.

Für eine mögliche Anwendung von  $^{45}\text{Ti}$  in der Nuklearmedizin sollen die relevanten Kernzerfallsdaten bestimmt werden. Dabei ist die absolute Positronen-Emissionswahrscheinlichkeit des potentiellen PET-Nuklids und zusätzlich die Intensitäten der vier wichtigsten  $\gamma$ -Linien zu bestimmen. Dafür sollen nahezu masselose, dünne Präparate aus n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  hergestellt werden, die sowohl röntgen- und  $\gamma$ -spektrometrisch als auch mit  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzzählung gemessen werden können.

In diesem Zusammenhang werden Unstimmigkeiten der Literaturdaten zur Produktion von  $^{45}\text{Ti}$  über die  $^{45}\text{Sc}(p,n)$ -Kernreaktionen überprüft, um einen idealen Produktionsbereich zu finden, der eine Minimierung isotoner Nebenprodukte bei maximaler Ausbeute ermöglicht. Dazu sollen die Wirkungsquerschnitte neu bestimmt und darauf basierend die integralen Ausbeuten ermittelt werden.

Eine früher entwickelte Trennmethode zur Herstellung der Messpräparate ermöglicht zwar die selektive Isolierung des n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  von der Targetmatrix, benötigt jedoch große Volumina an Laufmittel. Ziel ist es eine alternative Methode zu finden, die sowohl den Ansprüchen an die erforderliche Reinheit genügt, als auch ein minimales Gesamtvolumen der  $^{45}\text{Ti}$ -Aktivlösung aufweist. Hierfür gilt es die Verteilungskoeffizienten für verschiedene Harz/Laufmittel-Systeme zu bestimmen. Darüber hinaus soll die Bildung der bereits früher in der PET-Diagnose applizierten  $^{45}\text{Ti}$ -Citrat-Verbindung in diesem Zusammenhang kritisch betrachtet werden.

Einen weiteren Schwerpunkt stellt die Produktion der Positronenemitter  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44g}\text{Sc}$  dar, die ebenfalls für einen möglichen Einsatz im Bereich der PET diskutiert werden. Es sollen die Produktionsmöglichkeiten mit natürlichem Targetmaterial untersucht werden, wobei die mit Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen induzierten Kernreaktionen an natürlichem Calcium sowie die  $^{nat}\text{K}(\alpha,x)$ -Kernreaktionen im Fokus stehen. Dementsprechend gilt es, die Wirkungsquerschnitte der betreffenden Reaktionen und die der möglichen Nebenprodukte zu bestimmen. Hierfür sind Bestrahlungsexperimente in Jülich am BC 1710 und dem JULIC-Zyklotron ebenso vorgesehen, wie zusätzliche Experimente am CGR-560 Zyklotron der Freien Universität Brüssel, Belgien. Aus den Wirkungsquerschnitten ermittelte integrale

## Ziele der Arbeit

Ausbeuten sind mit experimentellen Ausbeuten zu vergleichen. Eine genaue Betrachtung der indirekten Produktion durch das  $^{44}\text{Ti}/^{44\text{g}}\text{Sc}$ -Generatorsystem soll ebenfalls erfolgen, wobei die Herstellung des Mutternuklids am Zyklotron im Vordergrund steht. Dafür sollen die Wirkungsquerschnitte der  $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$  Kernreaktion im relevanten Energiebereich neu bestimmt werden, da die bisherige Literaturlage zum Teil widersprüchliche Aussagen hinsichtlich optimaler Produktionsparameter vermittelt. Die Untersuchungen zur Bildung von  $^{44}\text{Sc}$  sollen darüber hinaus das Verhältnis der am Zyklotron koproduzierten Kernisomere  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  und dem eigentlichen Zielnuklid  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  in Abhängigkeit des Reaktionskanals aufklären.

Bei den für diese Arbeit wichtigen Bestrahlungsexperimenten mit  $\alpha$ -Teilchen und höherenergetischen Deuteronen ist die experimentelle Bestimmung der Teilchenenergie zur Kontrolle und Korrektur der theoretischen Energiedegradationsberechnung von großer Bedeutung. Dies ist generell eine der größten Unsicherheiten bei der Bestimmung von Reaktionswirkungsquerschnitten. Auf Basis von experimentell bestimmten, energieabhängigen Verhältnissen evaluierter Monitornuklide gilt es, die jeweilige Projektilenergie zu identifizieren. Auf diese Weise soll eine experimentelle Überprüfung der maximalen Energie und somit eine exaktere Bewertung der Energieunsicherheit des Teilchenstrahls möglich werden. Zu diesem Zweck wird darüber hinaus nach weiteren Kernreaktionen gesucht werden, welche die bestehende Auswahl an Monitorreaktionen ergänzen können.

## 3. Experimentelles

### 3.1 Verwendete Chemikalien

Eine Übersicht der für die Bestrahlungsexperimente verwendeten Materialien ist in Tabelle 3 aufgeführt. Alle als Monitor-, Absorber- und bzw. oder Targetmaterial verwendeten Metallfolien wurden von der Firma Goodfellow Ltd. (Huntington, UK) bezogen. Alle weiteren für radiochemische Untersuchungen benötigten Chemikalien wurden von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH geliefert, mit Ausnahme des extraktionschromatographischen Harzes 'DGA normal'. Dieses wurde von Triskem International (Bruz, Frankreich) erworben. Für die Bestimmung von  $K_D$ -Werten wurden Säuren zur Ultraspurenanalyse und destilliertes Wasser (18,2 MΩ) eingesetzt.

**Tabelle 3:** Für Bestrahlungsexperimente verwendete Verbindungen.

Verbindung	Reinheit	Hersteller (Ort, Land)
Sc-ingot	97+%	Koch Light Laboratories Ltd. (Haverhill, UK)
Sc-ingot	99,99%	Seltenerdmetalle24 (Göppingen, Deutschland)
Sc-Pulver	99,9%	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Schnelldorf, Deutschland)
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9%	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Schnelldorf, Deutschland)
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pure-phase	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Schnelldorf, Deutschland)
KCl	99,5%	Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland)

### 3.2 Präparation der Targetmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Targeting-Konzepte genutzt. Im Folgenden sind die verwendeten Techniken für die unterschiedlichen Targetmaterialien aufgeführt.

#### 3.2.1 Präparation der Scandiumproben

##### *Folientargets*

Elementares Scandium ist in Form metallener Folien erhältlich. Jedoch ist Scandium sehr hart, was es äußerst spröde und damit die Herstellung gleichmäßiger Folien aufwändig macht. Solche Folien sind mit 100 µm relativ dick und bei geringeren Teilchenenergien von weniger als 20 MeV ist die Degradation der Projektilenergie so



## Experimentelles

stark, dass die Energieunsicherheit zu groß würde, um Wirkungsquerschnittsmessungen hinreichend genau durchführen zu können. Für die Untersuchung von protoneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Scandium im Energiebereich größer 20 MeV wurden Scheiben mit 15 mm Durchmesser aus Scandiumfolien ausgestanzt und im internen Targethalter des JULIC bestrahlt. Die Strahlzeit betrug 3 h bei 200 nA Strom.

### *Gewalzte Ingots*

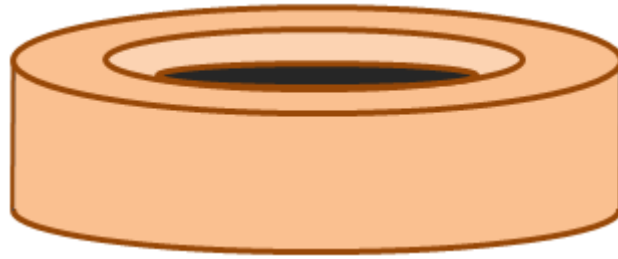
Aus Scandiumingots wurden mit einer mechanischen Walze grobe Folien bzw. Bleche mit einer ungefähren Dicke von 200  $\mu\text{m}$  gewalzt, was hinreichend genau für Produktionstargets ist. Mit Schlageisen wurden Scheiben mit 13 mm Durchmesser ausgestanzt und zur Produktion von  $^{45}\text{Ti}$  und  $^{44}\text{Ti}$  am BC 1710 verwendet. Für die Produktion von ersterem wurden Strahlzeiten von 10-45 Minuten bei 1-2  $\mu\text{A}$  Strahlstrom, je nach angestrebter Aktivitätsmenge aufgewandt. Um  $^{44}\text{Ti}$  zu erstellen

wurden insgesamt 9,6 h kumulierter Strahlzeit über den Zeitraum einer Woche bei einem durchschnittlichen Strahlstrom von 2  $\mu\text{A/h}$  benötigt.

Bei der Bestimmung der  $K_D$ -Werte für verschiedene Trennsysteme wurde ein größerer Anteil an radioaktivem  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  benötigt. Hierfür wurde das jeweilige Target zweifach bestrahlt. Die erste Bestrahlung dauerte 1 h bei 1,5  $\mu\text{A}$  und erfolgte am Vortag des eigentlichen Versuchstags, an dem das Target nur für 15 Minuten bei 1  $\mu\text{A}$  bestrahlt wurde, um eine ausreichende Menge  $^{45}\text{Ti}$  zu erzeugen.

### *Pulvertargets*

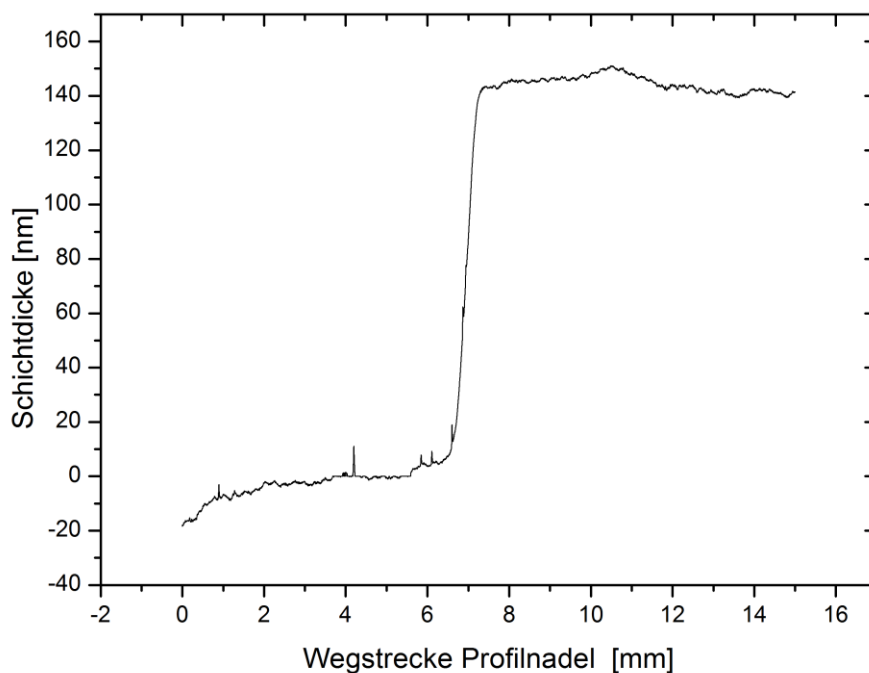
Insbesondere in Hinblick auf die spätere chemische Aufarbeitung wurde für die Bestimmung der effektiven Produktionsausbeute bei der Bestrahlung elementaren Scandiums Targets aus pulverförmigen Metall verwendet. Da Scandium als oxidationsanfällig gilt, wurde das Pulver unter Argon-Atmosphäre gehandhabt. Für Bestrahlungsexperimente wurde das Pulver in einer Handschuhbox in einen speziell angefertigten Halter aus Kupfer verfüllt (siehe Abbildung 2) und mit einer Kupferfolie von 20  $\mu\text{m}$  Dicke und 15 mm Durchmesser eingepackt. Dieses Target wurde entsprechend dem Stacked-Foil-Verfahren mit Absorbern und Monitorfolien aus Kupfer arrangiert und in einem Standard-Targethalter am BC 1710 bestrahlt.



**Abbildung 2:** Skizze eines Pulvertargethalters aus Kupfer(rötlich), gefüllt mit Pulver (schwarz)

### *Thermische Bedampfung (PVD)*

Für die Herstellung von metallischen Targets natürlicher Isotopenzusammensetzung mit einer geringen, aber gleichmäßigen Schichtdicke bietet sich grundsätzlich das Verfahren der physikalischen Dampfabcheidung an. Die Arbeiten hierzu wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt. Verwendet wurde ein Gerät der Firma Kurt J. Lesker Company, welches in einer Handschuhbox installiert ist. Insgesamt 4 Silicium-Waver von 250  $\mu\text{m}$  Dicke und 50 mm Durchmesser wurden mit einer Schicht von 150 nm Scandium bedampft.



**Abbildung 3:** Profildigramm eines Siliciumwavers mit Scandiumbeschichtung, aufgenommen mit dem Profilometer DekTak 150 der Firma Veelo.

Einer der Waver wurde geopfert, um die Schichtdicke mit einem Profilometer zu untersuchen, siehe Abbildung 3, wobei eine äußerst gleichmäßige Oberfläche mit nur geringen Schwankungen der Schichtdicke festgestellt wurde. Aus den Wavern wurden mit Laserschnitttechnik im Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik des Forschungszentrum Jülich Scheiben mit 13 mm Durchmesser ausgesägt, um sie in einen Standardtargethalter für eine Testbestrahlung einsetzen zu können.

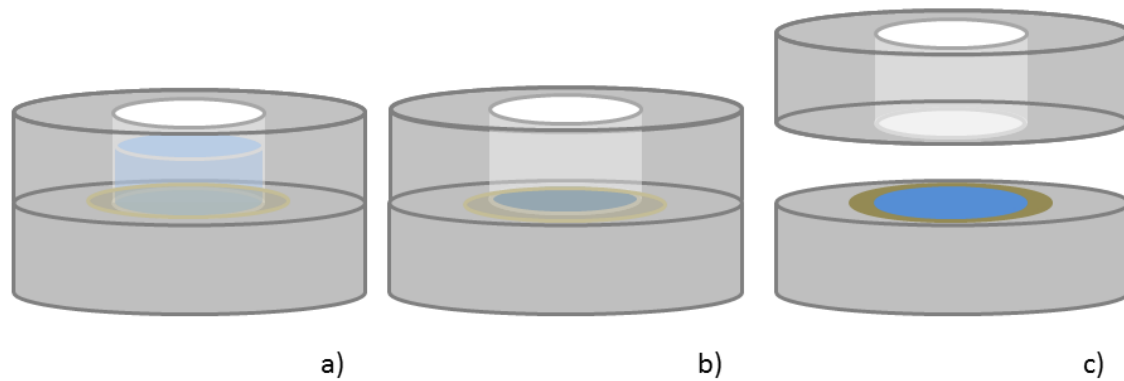
Die bedampfte Oberfläche zeigte eine glatte, spiegelnde, metallisch glänzende Oberfläche in dem für Scandium typischen gelblichen Farbton. Zwei der Scheiben wurden in einem Stack mit Kupferfolien und Aluminiumfolien als Monitore bzw. Absorber am BC 1710 Zyklotron bestrahlt. Nach einer einstündigen Bestrahlung mit einem Strahlstrom von 0,5  $\mu\text{A}$  zeigte sich, dass das Scandium zum Teil mit der Aluminiumfolie verschmolzen war, wodurch sich Folien und Waverscheibe nicht mehr zerstörungsfrei voneinander trennen ließen. Die Scandiumschicht hatte sich schwarz, mit metallischem Glanz verfärbt.

### **3.2.2 Scandium(III)oxid-Targets zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten**

Für die Untersuchung von Kernreaktionen an natürlichem Scandium wurde  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  genutzt.

#### *Sedimentation dünner Schichten*

Zur Herstellung dünner Targets für die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten bietet sich die Sedimentationstechnik [Rösch et al. 1993] an, wenn Oxide oder Salze bestrahlt werden sollen, siehe Abbildung 4. Als Backing wurden Scheiben mit 13 mm Durchmesser aus 50  $\mu\text{m}$  dicker Aluminiumfolie ausgestanzt. Diese wurden in verdünnter Salzsäure kurz an geätzt und mit Ethanol gewaschen. Die Zellen zur Durchführung der Sedimentation hatten eine Einfüllöffnung von 10 mm bei einem Volumen von ca. 750  $\mu\text{l}$ . Die Zellen wurden mit ethanolischer Suspension von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  befüllt. Deren Konzentration betrug 10 mg/ml, und es wurden jeweils 700  $\mu\text{l}$  in eine Zelle eingefüllt. Innerhalb von 8-12 Stunden war sämtliches Ethanol verdampft und die Zellen wurden demontiert. Die fertigen Targets wurden mit runden Aluminiumfolien mit 10  $\mu\text{m}$  Dicke und 15 mm Durchmesser abgedeckt und eingepackt. Auf diese Weise wurden insgesamt 15 Targets präpariert.



**Abbildung 4:** Schema des Sedimentationsvorgangs. a): In die geschlossene Sedimentationszelle wird die Suspension eingefüllt. b): Das Lösemittel verdunstet und hinterlässt das Sediment. c): Entfernen des oberen Teils der Sedimentationszelle; das Sediment (blau) auf der Trägerfolie (gelbbraun).

Für die Bestrahlung im mittleren Energiebereich am Zyklotron JULIC wurden zwei weitere Reihen an Targets präpariert. Bei der ersten wurden die Targets hierbei analog zum oben beschriebenen Verfahren aus einer isopropanolischen Suspension einer Konzentration von 15 mg/ml  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sedimentiert. Diese Sedimente waren nach etwa 18 h trocken und zeigten eine hohe Stabilität. Die Targets wurden dann in 10  $\mu\text{m}$  dicken, runden Aluminiumfolien von 15 mm Durchmesser eingepackt. Bei der letzten Reihe wurden 6 Targets von 15 mm Durchmesser für den Einsatz im internen Targethalter des JULIC benutzt. Als Backings wurden runde Aluminiumfolien mit 15 mm Durchmesser und einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  ausgestanzt. Als Einpackfolie dienten runde Aluminiumfolien von 10  $\mu\text{m}$  Dicke und 17 mm Durchmesser.

**Tabelle 4:** Hergestellte  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Sedimente in der Übersicht.

Reihe	Targetanzahl	Durchmesser	Lösemittel	Durchschnittliches
		Sedimentschicht [mm]		Flächengewicht [mg/cm <sup>2</sup> ]
1	15	10	Ethanol	6,89 ± 1,24
2	11	10	Isopropanol	8,53 ± 0,57
3a	3	13	Ethanol	4,00 ± 0,08
3b	3	13	Ethanol	8,66 ± 0,03

## Experimentelles

Hierzu wurden entsprechend Sedimentationszellen mit einer Einfüllöffnung von 13 mm Durchmesser und einem Volumen von ca. 1 ml verwendet.

Je Zelle wurden 930  $\mu$ l einer ethanolischen Suspension eingefüllt. Für drei der Sedimente (Reihe 3b) wurde eine dichtere Suspension mit einer Konzentration von 30 mg/ml angesetzt. Nach 12 h war das Ethanol verdampft und die Sedimente konnten entnommen werden. In Tabelle 4 sind die Herstellungsparameter der produzierten Targets zusammengefasst.

Unter Nutzung der Stacked-foil-Technik mit Aluminiumfolien als Absorbern und Kupferfolien als Monitoren zur Energie- und Flussbestimmung wurden die Targets der Präparationsreihe 1 in insgesamt 4 Bestrahlungen mit 17 MeV Protonen am BC 1710 Zyklotron bestrahlt. Die Strahlströme betrugen 1  $\mu$ A bei 10 bzw. 20 Minuten Strahlzeit. Die Targets der Reihen 2 und 3 wurden in zwei Experimenten mit 45 MeV Protonen am Zyklotron JULIC bestrahlt. Die Strahlzeiten betrugen hier jeweils 1 Stunde bei 1,3  $\mu$ A bzw. 67 nA Strom.

### **3.2.3 Präparation dünner KCl-Proben zur Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen**

Die durch  $\alpha$ -Teilchen induzierten Kernreaktionen an natürlichem Kalium wurden experimentell durch Bestrahlung von KCl untersucht.

#### *Sedimentation dünner Schichten*

Für die Targetpräparation mittels Sedimentationstechnik wurde hochreines Kaliumchlorid verwendet. Ein erster Ansatz erfolgte auf 13 mm großen Aluminiumscheiben von 50  $\mu$ m Dicke. Um bei einem Sedimentdurchmesser von 10 mm ein ungefähres Flächengewicht von 10 mg/cm<sup>2</sup> zu erhalten, wurde das kristalline KCl in einem Achatmörser fein zerkleinert und mit einer Massenkonzentration von 30 mg/ml in Ethanol suspensiert. In die Sedimentationszellen wurden jeweils 700  $\mu$ l der Suspension eingefüllt. Die Sedimente waren nach etwa 8 h trocken, zeigten jedoch eine höchst unregelmäßige und kristalline Struktur. Der zweite Ansatz erfolgte mit Hilfe einer isopropanolischen Lösung identischer Konzentration. Das Kaliumchlorid wurde hier zuvor in einer Pulverisette 23 der Firma Fritsch zerkleinert. Das Isopropanol war nach etwa 12 h verdampft, jedoch zeigten die Sedimente stark hygroskopische Reaktionen und verklumpten. In einem dritten Ansatz wurde das Kaliumchlorid daher unter

## Experimentelles

Isopropanol in der Pulverisette zu feinem Pulver zerstoßen und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet, bevor es in Isopropanol zu einer Suspension der Massenkonzentration 30 mg/ml aufgeschlämmt wurde. Mit einer Mikropipette wurden 250 µl der Suspension auf 25 µm dicke Aluminiumfolien mit 13 mm Durchmesser, die in Sedimentationszellen mit 9 mm breiten Einfüllöffnungen eingesetzt waren, gegeben. Die Sedimente waren nach ca. 6 Stunden trocken, wurden sofort aus den Sedimentationszellen entfernt und bei 50 °C im Trockenschrank gelagert. Insgesamt wurden so 27 Targets von gleichmäßiger Oberfläche erhalten, die mit Aluminiumfolien mit 10 µm Dicke und 15 mm Durchmesser eingepackt wurden. Arrangiert in mehreren Stacks mit Kupferfolien als Monitore und Aluminiumfolien als Absorber wurden sie in insgesamt 6 Bestrahlungen am Zyklotron der Vrije Universiteit Brussels (VUB) bestrahlt. Die Strahlzeiten betrugen jeweils etwa 60 Minuten bei 70 nA Strahlstrom.

### *Pressen von Pillen*

Zur Bestimmung der experimentellen Produktionsausbeuten  $\alpha$ -induzierter Kernreaktionen an natürlichem Kalium wurde KCl zu einer Pille gepresst. Ziel war es einen Vergleich zu integrierten Ausbeuten zu ziehen, die von Wirkungsquerschnitten abgeleitet wurden, die mit dünnen Sedimenttargets bestimmt wurden. Das Material wurde zuvor wie oben beschrieben gemahlen und getrocknet, bevor es in Edelstahlpresswerkzeug mit 10 mm durchmessendem Stempel eingefüllt wurde, das in eine hydraulischen Presse der Firma Enerpac passte. Mit einem Anpressdruck von 65 kN/cm<sup>2</sup> bei 30 Minuten Pressdauer ergab sich ein klarer Pressling. Mit einer 50 µm dicken Aluminiumfolie mit 13 mm Durchmesser gestützt und einer 10 µm dünnen weiteren Aluminiumfolie mit 17 mm Durchmesser eingepackt, wurde die Pille in einen Stack eingebaut und für zwei Stunden bei 120 nA Stromstärke am VUB-Zyklotron bestrahlt.

### **3.2.4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Targets zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten**

Über die Bestrahlung von Calciumphosphat sollten weiterhin die Kernreaktionen an natürlichem Calcium untersucht werden. Als induzierende Teilchen wurden Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen gewählt.

### *Sedimentation dünner Schichten zur Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen*

Für besonders dünne, aber gleichmäßige Targets, wurde die Sedimentationstechnik genutzt. Das hochreine  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  wurde in einem Achatmörser unter Isopropanol zu feinem Pulver zerrieben, um Staubbildung zu minimieren, und in Isopropanol aufgeschlämmt, wodurch eine Suspension mit einer Massenkonzentration von 15 mg/ml entstand. Zur Präparation von Sedimenten mit 9 mm Durchmesser und einem angestrebten Flächengewicht von 6 mg/cm<sup>2</sup> wurden jeweils 250 µl der Suspension in die Sedimentationszellen eingefüllt. Die als Unterlage eingesetzten Aluminiumfolien waren zuvor in verdünnter Salzsäure angeätzt worden, um die Oberfläche anzurauen und eine bessere Anhaftung des Sediments zu erreichen. Nach etwa 8 h waren die Sedimente trocken und konnten aus den Sedimentationszellen entfernt werden, um anschließend jeweils mit einer weiteren Aluminiumfolie von 15 mm Durchmesser und 10 µm Dicke eingepackt zu werden. Arrangiert in 6 Bestrahlungspaketen, mit Aluminiumfolien als Absorber und Kupferfolien zur Energie- und Flussbestimmung, wurden die insgesamt 28 Targets mit einem durchschnittlichen Flächengewicht von 7 mg/cm<sup>2</sup> durch Bestrahlung am CGR-560 Zyklotron aktiviert. Der Strahlstrom betrug jeweils ca. 70 nA für eine Stunde Strahlzeit.

### *Pressen von Pillen*

Zur Untersuchung der Protonen- und Deuteronen-induzierten Kernreaktionen an natürlichem Calcium wurde  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zu Pillen gepresst. Besonders für die Untersuchung von Kernreaktionen mit Partikelenergien größer 20 MeV ist eine größere Flächenbelegung sinnvoll. Bei höheren Projektilenergien ist die Degradation beim Durchgang durch die Targetmaterie geringer, was die Unschärfe der Energie als Funktion der Targetmasse verringert. Eine höhere Flächenbelegung bewirkt, dass ein größerer Anteil an Radioaktivität induziert wird, was besonders den Nachweis von Kernreaktionen mit geringen Wirkungsquerschnitten erleichtert, wenn nicht sogar erst ermöglicht. Dafür wurde Calciumphosphat in einem Achatmörser zu feinem Pulver zerrieben und in der gewünschten Menge eingewogen. Das Pulver wurde in einem Edelstahlpresswerkzeug mit 13 mm Durchmesser eingefüllt und mit einer hydraulischen Presse der Firma Enerpac mit 74 kN/cm<sup>2</sup> über 6 h gepresst. Die fertige Pille wurde der Presse entnommen und auf eine 50 µm dicken Trägerfolie aus Aluminium mit 15 mm Durchmesser gelegt.

**Tabelle 5:** Übersicht über die Eigenschaften der erstellten  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Presslinge zur Untersuchung der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{p},\text{x})$ -Kernreaktionen.

Reihe	Zahl der Targets	Flächengewicht [mg/cm <sup>2</sup> ]
1	6	74-226
2	6	90-183
3	3	$112 \pm 1,6$
4a	10	$113,5 \pm 1,2$
4b	6	$75 \pm 1,0$
5	5	$112 \pm 2,5$

Der Pressling wurde mit einer weiteren 10  $\mu\text{m}$  dicken Folie mit 18 mm Durchmesser eingepackt. Insgesamt wurden auf diese Weise 36  $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$ -Pillen erzeugt, Tabelle 5 zeigt einen Überblick über die Herstellungsparameter der erstellten Presslinge. In Probenstapeln arrangiert wurden die Pillen in mehreren Stacks im internen bzw. externen JULIC-Targethalter bestrahlt. Als Absorberfolien dienten in diesem Fall Aluminium in unterschiedlichen Dicken, während Kupfer-, Titan- und Nickelfolien als Monitore fungierten.

### 3.2.5 Präparation dünner Calciumchlorid-Pillen zur Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen

Zur Bestimmung der experimentellen Produktionsausbeute  $\alpha$ -induzierter Kernreaktionen an natürlichem Calcium wurde  $\text{CaCl}_2$  zu einer Pille gepresst. Das Material wurde zuvor in einem Achatmörser unter Isopropanol gemahlen, bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und in ein Edelstahlpresswerkzeug mit 10 mm Durchmesser eingefüllt, das in eine hydraulischen Presse der Firma Enerpac passte. Mit einem Anpressdruck von 50 kN/cm<sup>2</sup> bei 20 Minuten Pressdauer ergab sich ein klarer Pressling. Mit einer 50  $\mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie mit 13 mm Durchmesser gestützt und einer 10  $\mu\text{m}$  dünnen weiteren Aluminiumfolie mit 17 mm Durchmesser eingepackt, wurde die Pille in einen Stack eingebaut und für 59 Minuten bei 120 nA



Strom am CGR-560 Zyklotron bestrahlt. Als Absorber dienten in diesem Fall Aluminiumfolien, als Monitore zur Strahl- und Energiekontrolle Kupferfolien.

### 3.2.6 Titan-Folientargets

Obwohl Titan hauptsächlich als Monitorfolie Verwendung fand, diente es auch als Targetmaterial zur Untersuchung einer möglichen  $^{nat}\text{Ti}(d,xn)^{44}\text{V}$ -Kernreaktion bei Partikelenergien größer 50 MeV. Hierfür wurden 20 Folien mit 15 mm Durchmesser und 12,5  $\mu\text{m}$  Dicke ausgestanzt und in zwei Stacks angeordnet. Als Absorber und als Monitore dienten Aluminiumfolien. Die Stacks wurde in dem internen Targethalter des JULIC-Zyklotrons platziert und für 2 bzw. 4 Stunden mit Stromstärken von 120 bzw. 110 nA bestrahlt.

### 3.2.7 Kupfer-Folientargets

Kupfer diente ebenfalls bei den meisten durchgeführten Bestrahlungen als Monitormaterial. Im Zuge der Evaluierung von  $^{61}\text{Cu}$  als Monitornuklid, wurde auch die  $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{61}\text{Cu}$ -Kernreaktion untersucht. Dafür wurden 10 bzw. 20  $\mu\text{m}$  dünne Folien mit 15 mm Durchmesser ausgestanzt. In dem nach der Stacked-Foil-Technik aufgebauten Stack dienten die Kupfertargets zusätzlich als Monitorfolien, während Aluminiumfolien als Absorber fungierten.

## 3.3 Bestrahlungsexperimente

Für die Untersuchung der Reaktionswirkungsquerschnitte, aber auch für die Produktion von Radionukliden zur Aufklärung und Optimierung von chemischen Trennprozessen wurden die in Kapitel 2.3 beschriebenen Targets mit Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen an drei verschiedenen Beschleunigern bestrahlt.

**Tabelle 6:** Übersicht über im Rahmen dieser Arbeit genutzte Beschleuniger.

Beschleuniger	Genutzter Teilchenstrahl	Maximalenergie	Bestrahlungszweck
BC1710	p	17	Produktion; WQ*
JULIC	p; d	45; 75	WQ*
CGR-560	d; $\alpha$	21; 40	WQ*

\*WQ: Wirkungsquerschnittmessung

## Experimentelles

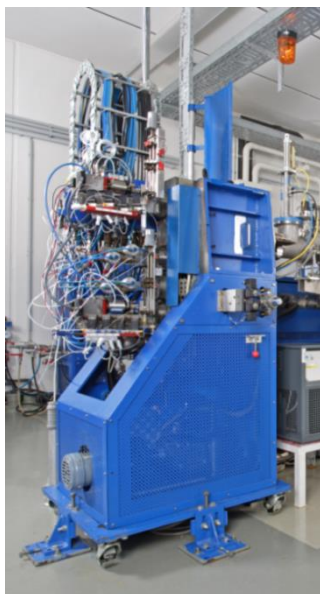
Dabei wurden sowohl für einzelne Targets, als auch Probenstapel (Stacks), Halterungen benötigt, die den Anforderungen der verschiedenen Bestrahlungseinrichtungen genügen.

Wie eingangs erwähnt muss ein solcher Halter außerdem noch weitere Anforderungen wie etwa eine ausreichende Kühlung erfüllen. Eine Übersicht der in dieser Arbeit genutzten Teilchenbeschleuniger ist in Tabelle 6 aufgeführt.

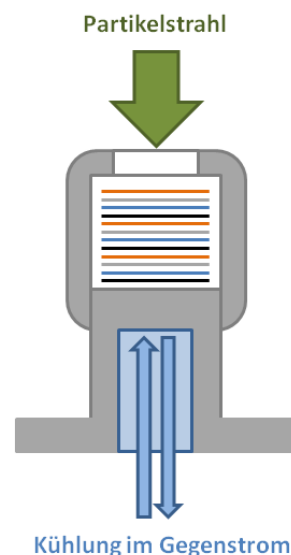
### 3.3.1 Bestrahlungen am Baby-Zyklotron BC1710

Das Baby-Zyklotron BC 1710 des INM-5 ist ein Beschleuniger von der Firma Japan Steel Works und kann Protonen bis zu einer Energie von 17 MeV beschleunigen. Ursprünglich für die Routineproduktion medizinisch relevanter Radionuklide entwickelt, verfügt es seit einigen Jahren über eine Targetwechselstation, siehe Abbildung 5, die den einfachen Wechsel zu Gas- und Feststoff-Targets an derselben Beamline ermöglicht

Der Stack-Targethalter, der am BC 1710 verwendet wird, ist ein Vertreter eines universellen Haltertyps. Die genutzten Halter bestehen je nach Anforderung an die Kühlleistung aus einem Hohlstab aus Kupfer oder Aluminium. Auf den Stab selbst wurden die zu bestrahlenden Targets bzw. der Stack platziert. Eine Kappe, die über ein Fenster für den Teilchenstrom verfügt, deckte den Stack ab und fixierte ihn.



**Abbildung 5:** Targetwechselstation am BC 1710 Zyklotron.



**Abbildung 6:** Stack-Halter; Skizze inklusive angedeutetem Stack. Adaptiert [Kuhn 2011].

## Experimentelles

Im Halter strömt Wasser, bzw. eine Kühlmischung im Gegenstrom, um entstehende Wärme schnell abzuführen, siehe Abbildung 6. Über ein System aus Schellen und Verschraubungen wird der Halter an dem jeweiligen Strahlrohr befestigt und luftdicht abgeschlossen.

### 3.3.2 Bestrahlungen am JULIC-Zyklotron

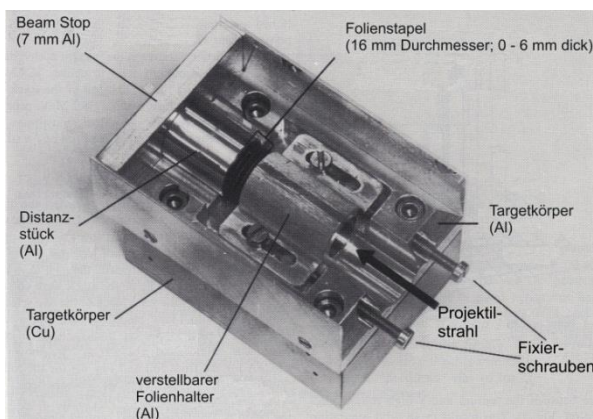
Das Isochron-Zyklotron JULIC dient hauptsächlich als Vorbeschleuniger des Cooler-Synchrotron COSY. Es gibt die Möglichkeit, den erzeugten Partikelstrahl direkt für Bestrahlungsexperimente zu nutzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bestrahlungen mit Protonen einer Eingangsenergie von 45 MeV und Deuteronen mit einer Eingangsenergie von 76 MeV durchgeführt.

#### *Interner Targethalter*

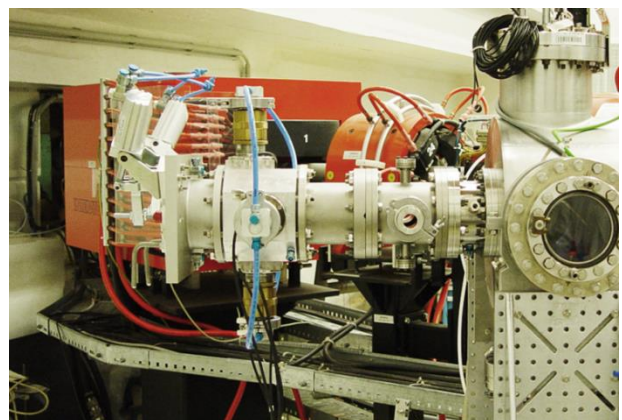
Beim JULIC kann ein Targetsystem direkt in den Strahl eingeführt werden, wodurch die Notwendigkeit von Ablenkmagneten entfällt. Der für Folienstapel von 16 mm Durchmesser konzipierte Halter besteht aus Aluminium und ist auf einem massiven Targetkopf aus Kupfer montiert, der in Kombination mit einer  $2\pi$ -Wasserkühlung eine effiziente Wärmeabfuhr ermöglicht (siehe Abbildung 7).

#### *Externer Targethalter*

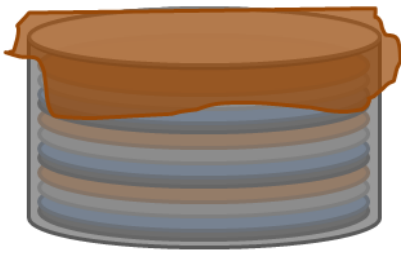
Für Bestrahlungen über das interne Target hinaus gibt es am JULIC die Möglichkeit an einer externen Beamline zu bestrahlen, siehe Abbildung 8.



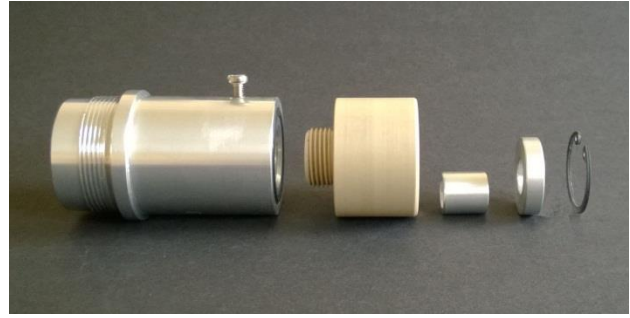
**Abbildung 7:** Internes JULIC-Target [Blessing et al. 1995].



**Abbildung 8:** Externe Targetstation am JULIC.



**Abbildung 9:** Skizze eines typischen „Stack-Pakets“ für die Bestrahlung am CGR-560 Zyklotron der VUB.



**Abbildung 10:** Targethalter für Bestrahlungen am CGR-560 Zyklotron der VUB.

Die Targetstation ist so konzipiert, dass ein Standard-Stackhalter verwendet werden kann (siehe Abbildung 6), zusätzlich zu einer konventionellen Wasserkühlung verfügt diese Targetstation über eine Druckluftkühlung, um auch bei hohen Strahlströmen eine ausreichende Kühlung zu ermöglichen.

### 3.3.3 Bestrahlungen am CGR-560 der Universität Brüssel

Für die Bestrahlungsexperimente am CGR-560 Zyklotron der Freien Universität Brüssel (VUB) wurde eine Variante des Standard-Targethalters verwendet, die in Abbildung 10 gezeigt ist. Dieser Haltertyp ist aus zwei Blöcken PEEK gefertigt und verfügt über eine Hohlbohrung in der das eigentliche Target platziert wird. Ähnlich dem Stack-Halter strömt auch hier Wasser bzw. eine Kühlmischung im Gegenstrom an die Rückseite des Halters.

Da die Bestrahlungen zwar in Brüssel, die  $\gamma$ -spektrometrische Analytik hingegen in Jülich durchgeführt wurden, bestand die Notwendigkeit eines schnell austauschbaren Stacksystems, welches direkt vor Ort eingesetzt werden konnte. Hierfür wurde der gesamte Stack der jeweiligen Bestrahlung in eine offene Dose eingepasst und mit einer Abdeckfolie verschlossen, siehe Abbildung 9.

### 3.3.2 Energie- und Flussbestimmung

Die genaue Kenntnis des Teilchenflusses und der Teilchenenergie ist bei Bestrahlungsexperimenten elementar. Dies gilt besonders für die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten oder der experimentellen Produktionsausbeute. Die Basis ist hierfür der Einsatz von Monitorfolien, für deren Aktivierung evaluierte

## Experimentelles

Anregungsfunktionen vorliegen, welche bei der IAEA unter den TECDOCs (kurz für technische Dokumente) verfügbar sind. Die für die Energie- und Flussbestimmung bei den verschiedenen Bestrahlungen genutzten Monitormaterialien und Kernreaktionen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Bei Protonenbestrahlungen im unteren Energiebereich wurde hauptsächlich Kupfer als Monitormaterial und bei Bestrahlungen mit Protonenenergien größer 20 MeV wurden Nickelfolien für die Flussbestimmung eingesetzt. Für Bestrahlungen mit Deuteronen konnte für Energien kleiner 40 MeV nur der Teilchenfluss bestimmt werden, da das Monitornuklidpaar  $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$  erst ab dieser Energie für die Energiebestimmung nutzbar ist.

**Tabelle 7:** Verwendete Kernreaktionen und zugehörige Zerfallsdaten.

Monitorfolie	Kernreaktion	Halbwertszeit	$\gamma$ -Linie [keV]	Intensität (%)	Geeigneter Energiebereich [MeV]
Kupfer	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{62}\text{Zn}$	9,26 d	548,38	15,2	15 - 50
			596,70	25,7	
	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{63}\text{Zn}$	38,1 min	669,76	8,4	4 - 50
			962,17	6,6	
	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{65}\text{Zn}$	244,1 d	1115,52	50,75	2 - 100
			282,96	12,2	
	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{61}\text{Cu}^{\text{a}}$	3,33 h	373,05	2,15	25 - 50*
			656,01	10,77	
	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\alpha,\text{x})^{66}\text{Ga}$	9,49 h	1039,35	37,9	10 - 40
	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\alpha,\text{x})^{67}\text{Ga}$	3,261 d	184,58	20,4	15 - 50
			300,22	16,6	
	$^{\text{nat}}\text{Cu}(\alpha,\text{x})^{65}\text{Zn}$	244,1 d	1115,52	50,75	18 - 45
Titan	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\alpha,\text{x})^{51}\text{Cr}$	27,704 d	320,08	9,83	6 - 40
	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{p},\text{x})^{48}\text{V}$	15,975 d	983,50	99,99	5 - 50
	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{V}$		1312,05	97,49	
Nickel	$^{\text{nat}}\text{Ni}(\text{p},\text{x})^{57}\text{Ni}$	1,503 d	127,23	12,9	15 - 50
			1377,62	77,9	
Aluminium	$^{27}\text{Al}(\text{d},\text{x})^{22}\text{Na}$	2,602 a	1274,53	99,94	30 - 80
	$^{27}\text{Al}(\text{d},\text{x})^{24}\text{Na}$	14,659 h	1368,60	100	40-100

\* Die Anregungsfunktion wurde im Rahmen dieser Arbeit evaluiert.

Bei der Untersuchung von durch  $\alpha$ -Teilchen induzierten Kernreaktionen dienten wiederum Kupferfolien zur Energie und Flussbestimmung. Bei Energien kleiner als 10 MeV wurden bei Bestrahlungen mit  $\alpha$ -Teilchen außerdem Titanfolien genutzt. Die Anregungsfunktionen der genutzten Monitorreaktionen sind im Anhang (Kapitel 7.2) zu finden.

### **3.4. Isolierung von $^{44}\text{Ti}$ und $^{45}\text{Ti}$ zur Messung nuklearer Daten**

Für die Messung der nuklearen Zerfallsdaten von  $^{45}\text{Ti}$  wurde radionuklidisch reines Material benötigt, wobei die absolute Aktivitätsmenge von sekundärer Bedeutung war. Eine zuvor beschriebene [Kuhn 2011] chromatographische Abtrennung unter Nutzung des Kationentauschers 'DOWEX 50WX8' und 4 M Salzsäure.

Die Kalibrierung des Röntgendetektors erforderte ein Präparat aus isotopenreinem und radiochemisch sauberem  $^{44}\text{Ti}$ . Die gleiche Trennung wie oben genannt, wurde auch für diese Isolierung eingesetzt. Ein zweiter chromatographischer Säuberungsschritt wurde zusätzlich ausgeführt, um letzte Verunreinigungen abzutrennen.

#### **3.4.1 Herstellung von Messpräparaten zur Messung nuklearer Daten**

Für die Messung von nuklearen Zerfallsdaten ist eine äußerst sorgfältige Probenpräparation von Nöten. Gefordert sind möglichst punktförmige und masselose Präparate, damit Geometriefaktoren und Absorption die Messung nicht verfälschen. Geringe Volumina der Aktivlösungen (siehe Kapitel 3.4) wurden auf einen Glasträger aufgegeben und unter einer Wärmelampe verdampft.

##### *Vergleich von Trägermaterialien*

Ausgehend von der Arbeit von Renisch et al. über superhydrophobe Oberflächen [Renisch et al. 2012] wurde untersucht, in wieweit das Trägermaterial einen Einfluss auf eine verbesserte Präparatgeometrie und die Präparationszeit hat. Verglichen wurden hierbei die für die Messung der nuklearen Daten von  $^{45}\text{Ti}$  verwendeten dünnen Glasträger mit PTFE-Träger als Beispiel für eine hydrophobe Oberfläche. Die Tests wurden mit 0,5 bzw. 1  $\mu\text{l}$  je Tropfen 4 M HCl durchgeführt, die mit  $\text{CuSO}_4$

## Experimentelles

angefärbt war. Die erhaltenen Geometrien und die dafür benötigte Zeit für beide Trägermaterialien sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 8:** Vergleich von Trägermaterialien für die Herstellung punktförmiger Präparate (Tropfenvolumen, 0,5 µl).

Tropfenzahl (V=0,5 µl)	Glasträger		PTFE-Träger	
	Durchmesser Präparat [mm]	Trocknungszeit [s]	Durchmesser Präparat [mm]	Trocknungszeit [s]
1 <sup>*</sup>	0,8	>25 Min.	0,4	>25 min
1 <sup>**</sup>	1,5	52	0,8	80
5 <sup>**</sup>	2,4	265	2,0	460
10 <sup>**</sup>	3,5	400	2,1	820
15 <sup>**</sup>	4,0	742	3,0	861

\*: bei Raumtemperatur getrocknet; \*\*: unter IR-Lampe getrocknet, Abstand 10 cm.

**Tabelle 9:** Vergleich von Trägermaterialien für die Herstellung punktförmiger Präparate (Tropfenvolumen, 1 µl).

Tropfenzahl (V=1 µl)	Glasträger		PTFE-Träger	
	Durchmesser Präparat [mm]	Trocknungszeit [s]	Durchmesser Präparat [mm]	Trocknungszeit [s]
1 <sup>*</sup>	1	>90 Min	0,5	> 90 Min.
1 <sup>**</sup>	1,8	65	1,1	130
5 <sup>**</sup>	3,0	340	3,0	500
10 <sup>**</sup>	4,0	559	3,1	794
15 <sup>**</sup>	4,2	904	3,0	1172

\*: bei Raumtemperatur getrocknet; \*\*: unter IR-Lampe getrocknet, Abstand 10 cm.

## 3.5 Messung der Radioaktivität

Die verschiedenen Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, unabhängig ob es die Messung von nuklearen Zerfallsdaten, die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten und Produktionsausbeuten von Kernreaktionen oder radiochemische Verteilungen sowie Trennungen sind, basieren auf der Messung von Radioaktivität. Dafür wurden  $\gamma$ - und Röntgen-Spektrometrie verwendet, sowie  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessungen durchgeführt.

### 3.5.1 $\gamma$ -Spektrometrie

Die  $\gamma$ -Strahlung der für diese Arbeit relevanten Radionuklide (siehe Tabelle 10) wurde mittels hochreiner Germanium-Detektoren (HPGe; **H**igh **P**urity **G**ermanium) der Firma EG&G Ortec (Oak Ridge, Tennessee, USA) gemessen. Unter Nutzung des Programms GammaVision 6.01, ebenfalls Ortec EG&G, wurden die aufgenommen Spektren analysiert. Wobei das Programm Gauß-förmige Kurven ermittelt, um die Flächen der relevanten Peaks innerhalb des Spektrums anzunähern.

#### *Kalibration der Detektoren*

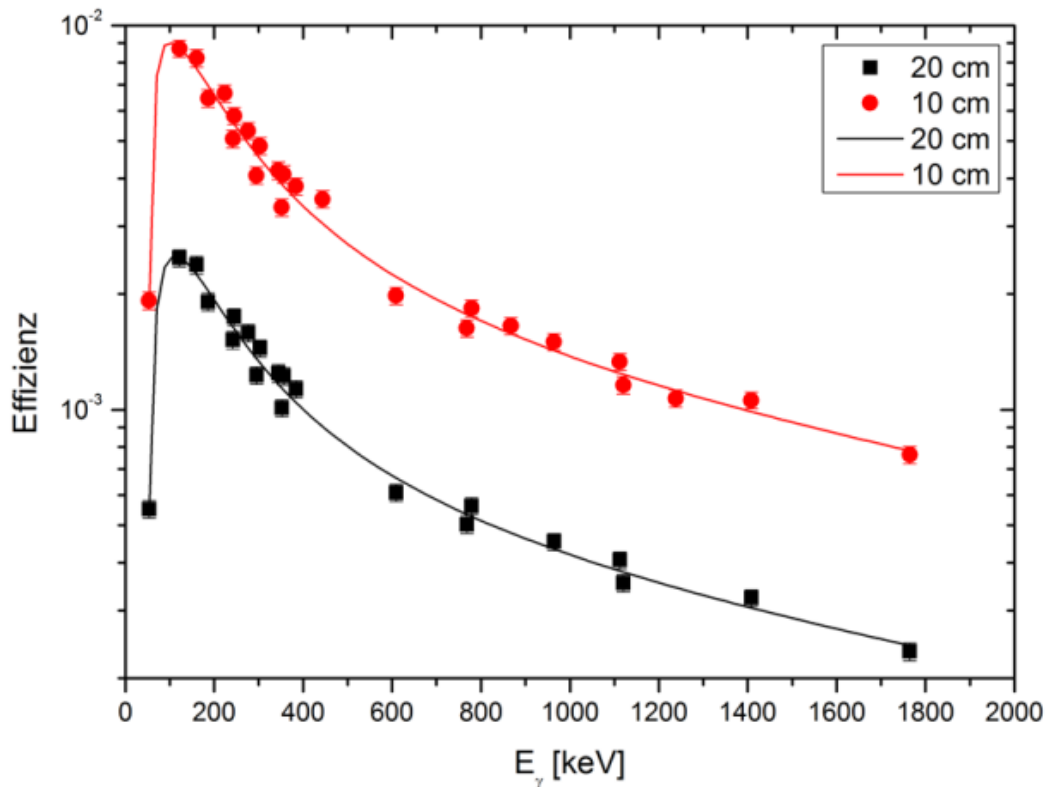
Für die quantitative Bestimmung der Radioaktivität, mussten die verwendeten Detektoren bezüglich ihrer Energieauflösung und ihrer Effizienz (Ansprechwahrscheinlichkeit) kalibriert werden. Die Effizienz der HPGe- $\gamma$ -Spektrometrie ist abhängig von der Energie des untersuchten Peaks und der Messgeometrie zwischen Präparat und Detektor und ist für jeden Detektor individuell. Der typische Verlauf der Ansprechwahrscheinlichkeit eines Detektors als Funktion der  $\gamma$ -Energie ist in Abbildung 11 beispielhaft für zwei unterschiedliche Mess-Geometrien dargestellt. Für die Interpolation der Effizienz eines Detektors über den gesamten Energiebereich,

**Tabelle 10:** Liste der für diese Studie relevanten Radionuklide.

Radionuklid	Halbwertszeit	Energie der $\gamma$ -Linien [keV]	Intensität der $\gamma$ -Linien (%)
$^{44}\text{Ti}$	63 a	(1157,03)*	(99,9)
$^{45}\text{Ti}$	3,08 h	720,22	0,154** / 0,117***
		1408,6	0,085** / 0,069***
$^{43}\text{Sc}$	3,89 h	372,76	23
$^{44\text{g}}\text{Sc}$	3,93 h	1157,03	99,9
		1499,43	0,912
		271,13	86,7
$^{44\text{m}}\text{Sc}$	58,6 h	1126,08	1,2
		1157,03	1,2

\*über radioaktive Tochter quantifiziert; \*\*Bisheriger Literaturwert; \*\*\* Im Rahmen dieser Arbeit bestimmt





**Abbildung 11:** Effizienzkurven eines HPGe-Detektors in Abhängigkeit der  $\gamma$ -Energie. Beispielhaft für zwei unterschiedliche Abstände.

wurden die in dieser Arbeit verwendeten Effizienz-Kurven mit Hilfe des Programms Origin 8.5 (Origin Lab Cooperation) gemäß Formel (31) an die experimentellen Daten angepasst.

$$\varepsilon(x) = e^{(A*x+B+C*x^{-1}+D*x^{-2}+E*x^{-3}+F*x^{-4})} \quad (31)$$

$\varepsilon$ : Effizienz des Detektors;  $x$ :  $\gamma$ -Energie; A,B,C,D,E,F: iterativ zu bestimmende Konstanten.

Im Allgemeinen wurden die Messpräparate in Abständen zwischen 10 und 50 cm zum Detektor gemessen, so dass die Zählrate maximal, die Verluste durch Totzeit und Koinzidenz hingegen minimal ausfielen. Zur Maximierung der statistischen Sicherheit wurden Peakflächen von 10.000 Ereignissen und mehr angestrebt.

#### *Messung der radioaktiven Proben*

Die Messung jeder der in Tabelle 10 aufgeführten Radionuklide erforderte die Berücksichtigung besonderer Kriterien.

Im Fall von  $^{45}\text{Ti}$  liegen nur  $\gamma$ -Linien sehr schwacher Intensität vor. Der Betrag ihrer Intensität wurde im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt. Auf Grund dieser geringen Intensität konnte nur in den seltensten Fällen eine Impulszahl von 10.000 gesammelt werden.

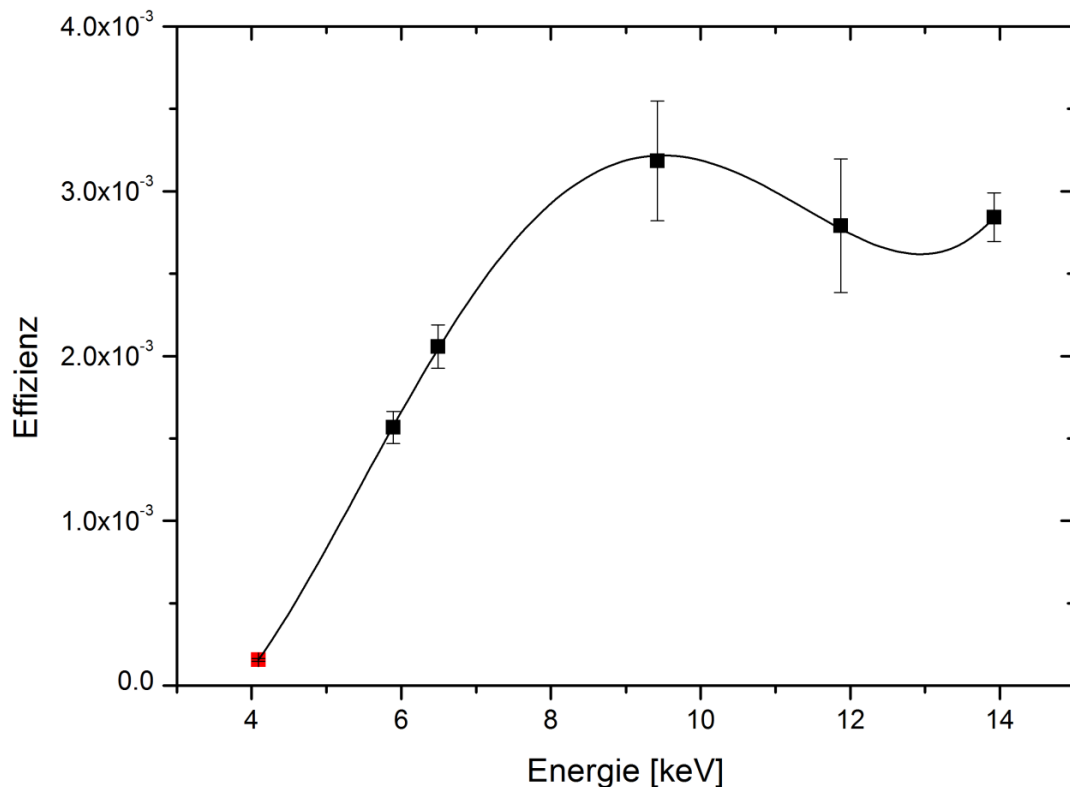
Das Titanisotop  $^{44}\text{Ti}$  verfügt zwar über zwei starke  $\gamma$ -Linien, diese liegen jedoch bei 67,9 bzw. 78,3 keV, also in einem Energiebereich, der über eine nur unzureichend genau bestimmbare Effizienz verfügt. Deshalb wurde es nach Einstellen des radiochemischen Gleichgewichts indirekt über die Aktivität seines Tochternuklids  $^{44g}\text{Sc}$  quantifiziert, sobald sämtliche Nebenaktivität zerfallen war. Für  $^{43}\text{Sc}$  galt es zu beachten, dass es nicht direkt gemessen werden kann, wenn bei seiner Produktion ebenfalls  $^{43}\text{K}$  entsteht, mit dem es seine einzig bekannte  $\gamma$ -Linie gemeinsam hat. In einem solchen Fall wurde zuerst die Aktivitätsmenge des Nebenprodukts ermittelt und die Aktivität des  $^{43}\text{Sc}$  entsprechend korrigiert. Das Isomerenpaar  $^{44m+g}\text{Sc}$  zeigt eine ähnliche Problematik, neben der Tatsache, dass sie über eine gemeinsame  $\gamma$ -Linie verfügen, beschreiben die Isomere ein Mutter-Tochter Gleichgewicht.

### 3.5.2 Röntgenspektrometrie

Zusätzlich zur direkten Messung der radioaktiven Strahlung des  $^{45}\text{Ti}$  wurden auch röntgenspektrometrische Untersuchungen der Scandium  $K_{\alpha}$ -Linien durchgeführt. Hierzu wurde ein speziell gedrifteter Germaniumdetektor (Typ GL0210P) von Canberra Industries Inc. (Meriden, Connecticut, USA) verwendet. Die Schutzkappe des Detektors verfügt über ein 6 mm dickes Berylliumfenster mit einem Durchmesser von 16 mm, was einer aktiven Fläche von 200 mm<sup>2</sup> entspricht. Die erhaltenen Spektren wurden ebenfalls mit GammaVision 6.01 ausgewertet.

#### *Kalibration des Detektors*

Mit Röntgen-Standardpräparaten, hergestellt von Amersham International, wurde die Effizienz des Detektors als Funktion der Röntgenenergie bestimmt. Mit dem Programm Origin 8.5 wurde eine Funktion gefunden, die den Verlauf über den niederenergetischen Energiebereich beschreibt und die Interpolation der Effizienz des Röntgendetektors ermöglicht, siehe Abbildung 12. Für die röntgenspektrometrischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich eine Punkt-Bestimmung des Röntgen-Detektors durchgeführt, da die käuflich erworbenen Kalibrierungsstandards den benötigten Energiebereich nicht



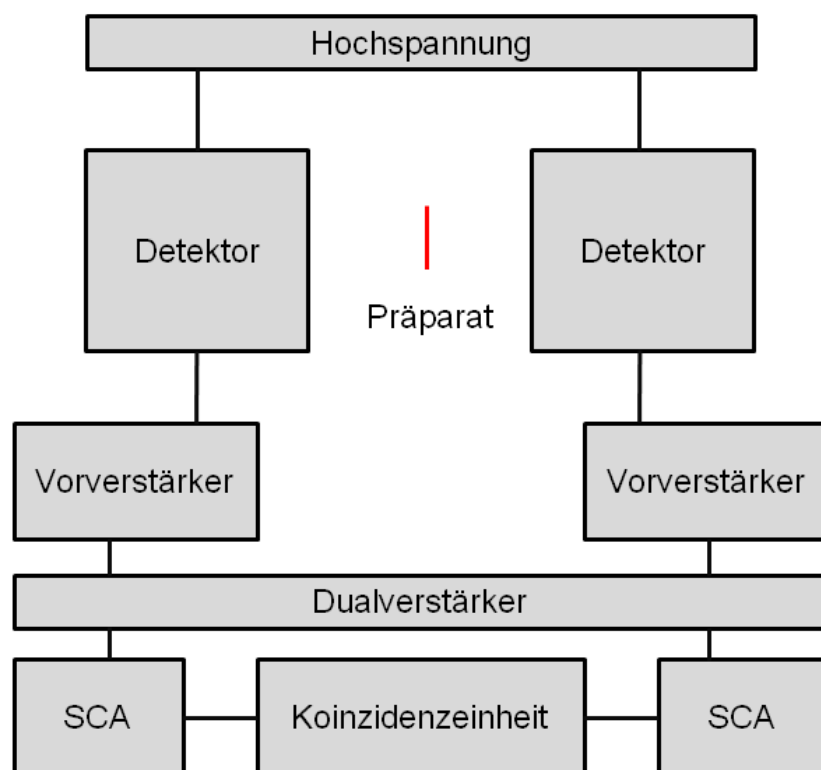
**Abbildung 12:** Effizienzkurve des Röntgendetektors Typ GL0210P von Canberra in 3 cm Abstand. In Rot der Effizienzpunkt für Scandium  $K_{\alpha}$ -Linien, der mit  $^{44}\text{Ti}$  erstellt wurde.

abdeckten. Hierzu wurde ein eigens hergestelltes  $^{44}\text{Ti}$ - Vergleichspräparat bekannter Aktivität verwendet. Die Messpräparate wurden in 3 cm Abstand zum Detektorkopf gemessen, was einen guten Kompromiss zwischen optimierter Ansprechwahrscheinlichkeit und Minimierung von Totzeiteffekten darstellte. Die für die Kalibrierung genutzten Energien und Intensitäten sind kumulierte Beträge, da sich die den einzelnen Elektronenschalen zuzuordnenden Röntgenlinien in dem Maß überschneiden, dass sie im Spektrum nicht aufgelöst werden konnten. Bei der Messung von  $^{45}\text{Ti}$ , dessen Röntgenlinien nur über geringe Intensitäten verfügen, galten ähnliche Einschränkungen für Aktivität und Messdauer des einzelnen Präparats wie für die  $\gamma$ -Spektrometrie. Mit zu starken Präparaten wurde eine Messung auf Grund von Totzeiteffekten effektiv unmöglich, mit schwächeren konnten hingegen nicht die angestrebten 10.000 Ereignisse angesammelt werden. Zum Schutz des Berylliumfensters vor Kontaminationen wurde dieses während der Messung mit Cellophanfolie abgedeckt.

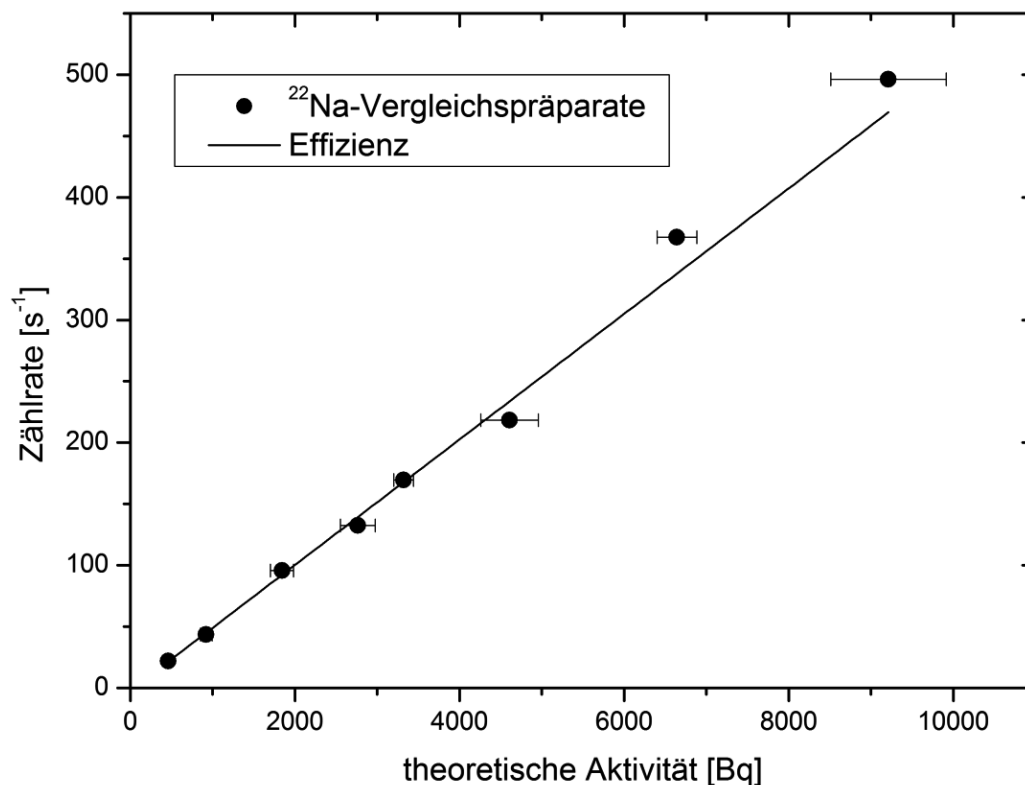
### 3.5.3 $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung

Die Messungen mit einer Koinzidenzapparatur (siehe Abbildung 13) wurden in der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln in einem sorgfältig abgeschirmten Low-Level-Messraum durchgeführt. Als Detektoren dienten zwei  $(7,5 \times 12,5) \text{ cm}^2$  NaI(Tl)-Detektoren von Ortec, die in Koinzidenz geschaltet waren. Sie gaben nur Impulse, die innerhalb der Auflösungszeit von  $0,1 \mu\text{s}$  im Energiefenster von 451-578 keV erfasst wurden, an ein Zählwerk weiter. Zwischen den Detektoren wurde das Präparat mit jeweils 22,8 mm Abstand positioniert. Beide Detektorköpfe waren von einer Bleiabschirmung umgeben. Der Untergrund während der Koinzidenzmessung betrug 0,006 Impulse/Sekunde.

Die Bestimmung der Effizienz des Detektorsystems erfolgte mit  $^{22}\text{Na}$ -Vergleichspräparaten bekannter Aktivität, siehe Abbildung 14, welche bereits zuvor aus  $^{22}\text{NaCl}$ -Lösung, bezogen von PTB, erstellt worden waren. Die Messungen der Präparate erfolgten in Mehrfachbestimmungen, d.h. jede Messung wurde mindestens dreimal bzw. fünfmal durchgeführt, um experimentelle Fehler zu minimieren.



**Abbildung 13:** Schematischer Aufbau der Koinzidenzmesseinrichtung der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln, adaptiert aus [Kuhn 2011].



**Abbildung 14:** Auftragung der experimentellen Zählrate der Koinzidenzeinrichtung als Funktion der Aktivität. Die Steigung entspricht der Effizienz [Kuhn 2011].

### 3.5.4 Kombination von Messtechniken

Die Untersuchung desselben Messpräparats mit verschiedenen Methoden erforderte einen genauen Ablaufplan, da jede der Methoden andere Ansprüche an die Geometrie der Präparate stellte und auch der logistische Aufwand entsprechend bewältigt werden musste. Auf die Erstellung der Präparate am Morgen des Messtages folgte zunächst die Röntgenspektrometrie an den noch offenen Proben, die im Anschluss mit einem Glasplättchen verschlossen und an einem HPGe- $\gamma$ -Detektor gemessen wurden. Diese beiden Methoden wurden in Messräumen des FZJ durchgeführt und die Präparate anschließend zur Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln transportiert, wo am gleichen Tag noch die  $\gamma\gamma$ -Koinzidenz-Messung durchgeführt wurde, da bereits zu diesem Zeitpunkt mehrere Halbwertszeiten seit Erzeugung der Aktivität verstrichen waren. Die Messpräparate wurden mehrere Wochen aufbewahrt und dann in Langzeitmessungen an abgeschirmten HPGe-Detektoren auf radionuklidische Reinheit zu getestet.

### 3.6 Radiochemische Trennverfahren

Die effektive radiochemische Isolierung von ungeträgerten Mengen Titan aus einem großen Überschuss von Scandium (engl. bulk) ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine mögliche spätere Anwendung von  $^{45}\text{Ti}$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Herangehensweisen zur radiochemischen Trennung verfolgt. Die etablierte Methode basiert auf dem Kationenaustauscherharz 'DOWEX 50WX8' [Nelson et al. 1964, Vävere et al. 2005a, Kuhn 2011]. Hierbei wird Scandium retardiert, während Titan mit der Laufmittelfront läuft. Ein anderes ionenchromatographisches Verfahren nutzt den Anionentauscher 'DOWEX 18' [Walter 1958]. Anionische Komplexe des Titans werden zurückgehalten, während Scandium als Kation ausgewaschen wird. Außerdem wurde die Eigenschaften des extraktionschromatographischen Harzes 'DGA normal' für das gegebene System untersucht und Bedingungen für optimale Trennleistung gefunden werden.

#### 3.6.1 Bestimmung von $K_D$ -Werten des Systems n.c.a Ti/ Sc

Zur Identifizierung der am besten geeigneten säulenchromatographischen Methode wurden die Verteilungskoeffizienten von Titan und Scandium auf den verschiedenen Säulenmaterialien untersucht. Diese  $K_D$ -Werte der beiden Elemente wurden in einer Reihe von Batch-Experimenten unter Quasi-Produktionsbedingungen bestimmt, wobei auch dem großen Überschuss an inaktivem Scandium Rechnung getragen wurde, der nicht unwesentlichen Einfluss auf das betrachtete System haben kann. Für die einzelnen Batch-Experimente wurde am jeweiligen Versuchstag eine Stammlösung erstellt. Dafür wurde das zuvor bestrahlte Scandiumtarget in 3-5 ml 4 M HCl in der Hitze unter Rühren aufgelöst bis eine klare, farblose Lösung erhalten wurde, deren Konzentration maximal 1 mol/l Scandium betrug.

Tabelle 11 zeigt die jeweils eingesetzten Aktivitäten der einzelnen Batchexperimente für die beiden Harze 'DGA normal' und 'DOWEX 1X8'. Innerhalb eines Batchexperiments wurde für jede Konzentration und die Vergleichslösung eine dreifache Bestimmung der  $K_D$ -Werte durchgeführt.

##### *Bestimmung von $K_D$ -Werten für 'DGA normal'*

Die Kapazität des extraktionschromatographischen Harzes 'DGA normal' ist relativ gering und beträgt laut Literatur nur 12 mg(Eu)/ml('DGA normal'). Zur Vermeidung einer Verfälschung der beobachteten Retention durch Überladung, wurde die

**Tabelle 11:** Übersicht der in den Batchexperimenten verwendeten Aktivitäten.

Batchbezeichnung	System	A( <sup>45</sup> Ti) [kBq]	A( <sup>44m</sup> Sc) [kBq]
	Harz/mobile Phase		
'DGA normal' 1	'DGA normal' /HCl	425 ± 22	2,01 ± 0,04
'DGA normal' 2	'DGA normal' /HCl	150 ± 8	1,42 ± 0,04
'DGA normal' 3	'DGA normal' /HCl	120 ± 24	0,37 ± 0,02
'DGA normal' 4	'DGA normal' /HCl	514 ± 17	0,95 ± 0,02
'DGA normal' 5	'DGA normal' /HCl	166 ± 10	3,37 ± 0,04
'DGA normal' Kapazität	'DGA normal' /HCl	-	5,81 ± 0,01
'DOWEX 1X8' 1	1x8/HCl, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	793 ± 17	0,34 ± 0,01
'DOWEX 1X8' 2	1x8/HCl, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	440 ± 16	0,51 ± 0,01
'DOWEX 1X8' 3	1x8/HCl, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	235 ± 14	0,31 ± 0,01
'DOWEX 1X8' 4	1x8/HCl, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	518 ± 22	0,50 ± 0,01

Kapazitätsgrenze, anhand dieser Angabe für das Metall Scandium abgeschätzt. Da Europium als Lanthanid eine sehr ähnliche Chemie aufweist wie Scandium, wurde davon ausgegangen, dass dieser Wert übertragbar ist, siehe Formel (32).

$$C_{DGA\ normal'}(Sc) \approx C_{DGA}(Eu) = 0,21 \frac{mmol}{mg('DGA\ normal')} \quad (32)$$

C<sub>DGA normal'</sub>(Sc): Kapazität des 'DGA normal' bezogen auf Scandium; C<sub>DGA normal'</sub>(Eu): Kapazität des 'DGA normal' bezogen auf Europium. Der Zahlenwert wurde unter Einbeziehung der Dichte des trockenen 'DGA normal' und der Atommasse von Europium aus dem Literaturwert [Pourmand und Dauphas 2010] errechnet.

Unter Nutzung der Formeln (32) und (33) wurde die Menge Harz berechnet, die nötig war, um sämtliches Scandium der zugegebenen Aktivlösung zu absorbieren.

$$m_{min}(DGA) = \frac{c(Sc) * V(Sc)}{C_{DGA}(Sc)} \quad (33)$$

m<sub>min</sub>('DGA normal'): Mindestens benötigte Masse 'DGA normal' um alle Scandiumionen in der Lösung zu absorbieren; c(Sc): Konzentration der zugesetzten Aktivlösung; V(Sc): Volumen der zugesetzten Aktivlösung.

## Experimentelles

Für das Volumen  $V(\text{Sc}) = 10 \mu\text{l}$  mit der Konzentration  $c(\text{Sc}) = 1 \text{ mol/l}$  wurde eine Masse von ca. 43 mg 'DGA normal' errechnet. Zur Bestimmung der  $K_D$ -Werte wurden deshalb jeweils 100 mg trockenes Harz, in 1,5 ml große Eppendorfgefäße eingewogen, um einen Überschuss Harz zu gewährleisten und mit 1 ml der entsprechenden Säure versetzt und für mindestens 24 h auf einer Rüttelplatte konditioniert. Nachdem die Konditionierung abgeschlossen war, wurden den Suspensionen jeweils 10  $\mu\text{l}$  Aktivlösung zugesetzt und für eine weitere Stunde auf einer Rüttelplatte equilibriert. Es wurden nur kleine Volumina der Aktivlösung zu den einzelnen experimentellen Ansätzen zugesetzt, um die Säurekonzentrationen nicht zu verfälschen. Anschließend wurde die Aktivlösung vom Harz durch manuelle Flashfiltration getrennt, wobei mit PTFE-Fritten der Porengröße 10  $\mu\text{m}$  ausgestattete LiCrolut Glassäulen zum Einsatz gebracht wurden. Aus dem Filtrat entnommene Aliquots von 0,5 ml Volumen dienten zur  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung der Gleichgewichtsaktivitäten  $A_{\text{eq}}$ . Die Messung der Ausgangsaktivitäten erfolgte über Vergleichslösungen, die ohne Harzzusatz auf die gleiche Weise präpariert wurden. Die experimentelle Bestimmung von  $C'_{\text{DGA normal}}(\text{Sc})$  geschah durch eine Extrapolation der Aktivitätsabsorption als Funktion der Harzmenge. In einem Batchexperiment wurden 10 'DGA normal'-Portionen, ähnlich wie für die  $K_D$ -Wert-Bestimmung beschrieben, in 1,5 ml Eppendorfgefäßen mit 1 ml 5 M HCl versetzt und auf einer Rüttelplatte konditioniert, wobei jedoch die eingesetzte Menge an 'DGA normal' gesteigert wurde. Nach der Konditionierung wurden die Präparate mit 10  $\mu\text{l}$  Aktivlösung versetzt und nach 1 h Equilibrieren auf der Rüttelplatte über Flashfiltration von Harz getrennt. Die Messung der Gleichgewichtsaktivität in Aliquots von 1 ml erfolgte mittels  $\gamma$ -Spektrometrie.

### *Bestimmung von $K_D$ -Werten für 'DOWEX 1X8', Oxalsäuresystem*

Basierend auf experimentellen Beobachtungen von Robert I. Walter [Walter 1958] wurden die  $K_D$ -Werte für Oxalatkomplexe der beiden Metalle in Abhängigkeit der HCl-Konzentration untersucht. Für diese Untersuchung wurde 'DOWEX 1X8' mit halbkonzentrierter Ameisensäure mehrfach gewaschen, bis das Eluat mit Silbernitrat kein Nachweis auf Chlorid mehr zeigte. Zur Einwaage wurde es im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  vom geträgerten  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  zu untersuchen, wurden zwei Batch-Experimente durchgeführt.



## Experimentelles

Hierfür wurden 50 mg des getrockneten, konditionierten Harzes in der Formiat-Form in 2 bzw. 1,5 ml fassende Eppendorfgefäße eingewogen, je 0,75 ml 0,2 M Oxalsäure und Salzsäure der jeweiligen Konzentration versetzt und mindestens 24 h auf einer Rüttelplatte konditioniert. Die konditionierten Harzproben wurden mit einer jeweils 10 µl der Targetlösung versetzt und eine weitere Stunde auf der Rüttelplatte equilibriert. Nach Abtrennung des Harzes durch Flashfiltration wurden Aliquots mit einem Volumen von 1 ml entnommen. Für die Vergleichslösung wurden 2 ml Reinstwasser mit 10 µl Aktivlösung versetzt und gemeinsam mit den Harzsuspensionen equilibriert, bevor ein Aliquot mit 1 ml Volumen entnommen wurde. Die Aliquots wurden  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen.

### *Bestimmung von $K_D$ -Werten für 'DOWEX 1X8', Zitronensäuresystem*

In Anlehnung an vorhergehende Literaturstudien [Kakihana et al. 2001, Deng et al. 2004, Collins et al. 2005, Kefalas et al. 2005, Deng et al. 2007] wurden die Verteilungskoeffizienten der Citratkomplexe von Titan in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Chloridkonzentration untersucht. Hierfür wurde 'DOWEX 1X8' -Harz mit halbkonzentrierter Ameisensäure mehrfach gewaschen bis das Eluat keinen Nachweis auf Chlorid mehr zeigte und anschließend im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Insgesamt sind zwei Batchexperimente durchgeführt worden. Hierfür wurden jeweils 50 mg des trockenen Harzes in 2 ml fassende Eppendorfgefäße eingefüllt. Bei beiden Batchexperimenten wurden die verwendeten Citratlösungen mit verdünnter Salzsäure bzw. mit konzentrierter Ameisensäure auf pH-Werte von 4, 5 oder 6 eingestellt. Die Überprüfung der pH-Werte erfolgte mit Spezialindikatorpapier. In jedes der Gefäße wurden 1,5 ml der Citratlösung eingefüllt und das Harz für mindestens 24 h auf einer Rüttelplatte konditioniert. Nach der Konditionierung wurden 10 µl der Stammlösung mit einer Mikropipette hinzugefügt und die Harzsuspensionen für wenigstens 1 h auf der Rüttelplatte geschüttelt. Nachdem das Harz durch Flashfiltration abgetrennt worden war, wurden Aliquots mit einem Volumen von 1 ml entnommen und  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen.

### **3.6.5 Ionenchromatographie des Systems n.c.a. $^{45}\text{Ti}/\text{Sc}$**

Als alternativer nasschemischer Ansatz der Abtrennung von n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  von den makroskopischen Mengen der Scandium-Targetmatrix wurde eine komplexbasierte

Anionenchromatographie durchgeführt. Hierzu wurde das Target in 3 ml 4 M HCl gelöst und auf eine 6 cm lange und 2 cm dicke Säule aus 'DOWEX 1X8' Anionenaustauscherharz aufgegeben, welches mit halbkonzentrierter Ameisensäure vorkonditioniert war. Die Laufgeschwindigkeit betrug 1 ml/min. Ohne Vorlauf wurde alle 2 Minuten eine Fraktion entnommen, ab Fraktion 6 alle 90 Sekunden. Als Laufmittel diente bis Fraktion 20 0,1 M Oxalsäure, danach für weitere 20 Fraktionen 2 M HCl. Der Aktivitätsverlauf wurde zuerst grob mit einem Curiemeter verfolgt und anschließend  $\gamma$ -spektrometrisch differenziert.

In einem zweiten Ansatz wurde das Target in einem Gemisch aus 5 ml halbkonzentrierter Ameisensäure und 1 ml Schwefelsäure einer Konzentration von 1% gelöst. Die Aktivlösung wurde 1 ml 0,1 M Oxalsäure versetzt und für 2 Minuten gerührt, bevor sie auf eine 15 cm lange und 2 cm dicke Säule aus 'DOWEX 1X8' Anionenaustauscherharz aufgegeben, welches mit halbkonzentrierter Ameisensäure vorkonditioniert war. Die Laufgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min, als Laufmittel diente 0,1 M Oxalsäure. Ohne Vorlauf wurden alle 2 Minuten eine Fraktion entnommen. Bei Fraktion 20 wurde ein Laufmittelwechsel auf Reinstwasser vorgenommen und weitere 10 Fraktionen entnommen, bevor für weitere 20 Fraktionen ein zweiter Laufmittelwechsel auf 4 M HCl folgte. Der Aktivitätsverlauf wurde  $\gamma$ -spektrometrisch differenziert.

## 3.7 Abschätzung der Unsicherheiten

### 3.7.1 Allgemeine Vorbemerkung

Die Bewertung von experimentellen und auch von theoretischen Ergebnissen benötigt eine umfangreiche Kenntnis verschiedener Parameter. Neben dem genauen experimentellen Ansatz und der verwendeten Techniken müssen auch die Schwächen derselben und die damit verbundenen Unsicherheiten bekannt sein, um Werte als belastbar bzw. reproduzierbar anzunehmen oder im Gegenteil zurückweisen zu können.

#### *Statistik*

Ein wichtiges Stichwort, das bei der Evaluierung experimenteller Werte aufkommt ist die Statistik. Besonders in Bezug auf die Messung von Radioaktivität ist man auf eine solide Basis statistisch reproduzierbarer Werte angewiesen, damit Messdaten sinnvoll ausgewertet werden können. Wichtig ist hierbei zu unterscheiden, ob ein

## Experimentelles

systematischer oder ein statistischer, also zufälliger Fehler vorliegt. Ist ersteres der Fall, sind Ergebnisse für eine Gesamtanalyse entsprechend zu gewichten bzw. auszuschließen.

Ein statistischer Fehler kann durch eine ausreichend große Anzahl an Einzelmessungen auf den Wert der Standardabweichung  $\sigma$  reduziert werden. Liegt kein systematischer Fehler vor, kann die Standardabweichung als Unsicherheit des Ergebnisses angenommen werden. Streng gilt dies nur für eine große Zahl von Einzelexperimenten [Stolz 2005]. Für wenige Werte ist die statistische experimentelle Unsicherheit von großem Einfluss. Sie beschreibt den *Vertrauensbereich* in dem mit gewisser Wahrscheinlichkeit ein experimentelles Ergebnis erwartet werden kann. Diese Vertrauensbereiche orientieren sich an Mehrfachen der Standardabweichung, so entspricht beispielsweise ein Vertrauensbereich von 68% dem Erwartungswert mit einer Unsicherheit in Höhe der einfachen Standardabweichung. Rechnerisch kann so ein Vertrauensbereich für kleine Zahlen von Einzelexperimenten mit dem *mittleren Fehler des Mittelwerts*  $\Delta\bar{x}$  berechnet werden (siehe Formel (34), der für eine größere Zahl von Experimenten in die Standardabweichung übergeht.

$$\Delta\bar{x} = t * \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (34)$$

$\Delta\bar{x}$ : mittlerer Fehler des Mittelwerts; t: t-Faktor, numerischer Faktor in Abhängigkeit von n und der gewünschten Breite des Vertrauensintervalls; n: Zahl der Einzelwert;  $x_i$ : Einzelwert i; i=1 bis n;  $\bar{x}$ : Mittelwert.

In dieser Arbeit wurden die Vertrauensbereiche von 95% (entspricht  $2\sigma$  um den Mittelwert) genutzt, um bei mehrfach bestimmten Größen Ausreißer zu definieren. Werte außerhalb der so definierten Grenzen wurden für die weitere Bewertung nicht mehr berücksichtigt. Die meisten der Messwerte, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, sind von mehr als einer Variable abhängig. In solchen Fällen wurden den Werten Unsicherheiten mit der Fehlerfortpflanzung nach Gauß zugewiesen [Stolz 2005].

### *Unsicherheit von graphischen Anpassungen*

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten graphischen Anpassungen wurden mit dem Programm Origin8.5 ausgeführt. Dieses passt eine zuvor definierte Funktion durch iterative Näherung an die eingegebenen Datenpunkte an. Hierbei stehen verschiedene Modi der Gewichtung zur Auswahl, wobei die Gewichtung nach Fehlergrenzen der Datenpunkte bzw. der statistischen Abweichung eines zu erwartenden Kurvenverlaufs die üblichen Herangehensweisen für die Auswertung experimenteller Daten bzw. von Literaturwerten sind. Die Abweichung der angepassten Kurven von den Datenpunkten beträgt <1%.

### *Unsicherheit der Radioaktivitätsbestimmung*

Die Messung von Radioaktivität unterliegt mehreren Faktoren, die zur Gesamtunsicherheit beitragen [ANSI 1999]. Für die Bestimmung der absoluten Radioaktivität  $A_{abs}$  zum Zeitpunkt der Messung gilt Formel (35).

$$A_{abs} = \frac{P}{\varepsilon * I * t_r} \quad (35)$$

$A_{abs}$ : Absolute Aktivität des gemessenen Nuklids; P: Zahl der gemessenen Ereignisse bzw. Peakfläche;  $\varepsilon$ : Effizienz des Detektors; I: Intensität der beobachteten Emission;  $t_r$ : um die Totzeit korrigierte Messdauer.

Für die Berechnung der Aktivität zu einem Referenzzeitpunkt gilt Formel (36).

$$A_{abs,0} = A_{abs} * e^{\lambda t_g} \quad (36)$$

$t_g$ : Zeit seit der Referenzzeitpunkt.

Die Korrektur der Aktivitätsabnahme während der Messung erfolgt nach Formel (37).

$$A_{abs,kor} = A_{abs} * \frac{\lambda * t_r}{(1 - e^{-\lambda * t_r})} \quad (37)$$

$t_r$ : Gesamtdauer der Messung.

Die möglichen Quellen für Unsicherheiten gemäß Formel (35) sind in Tabelle 12 aufgeführt. Der Einfluss der Unsicherheit der Messzeit ist außer bei sehr kurzen Messungen unter einer Minute vernachlässigbar gering, was auch für den Einfluss der Peakfläche gilt, die sonst lediglich Variationen kleiner 0,1% zeigt. Die große Bandbreite einzelner Beiträge ist der Unterschiedlichkeit der zu messenden Nuklide

## Experimentelles

geschuldet. Die Unsicherheit der Intensität hat größeren Einfluss, da diese üblicherweise nur zu 2-5% genau bestimmt ist, gleiches gilt für die Halbwertszeit. Darüberhinaus haben die einzelnen Zerfallseigenschaften einen starken Einfluss auf die maximale Messdauer. Der limitierende Faktor ist schließlich die Effizienz des verwendeten Detektors. Diese ist Energieabhängig und wird experimentell durch die Messung der Aktivität von Standardpräparaten bestimmt, welche wiederum mit Unsicherheiten von 2-3% belastet sind.

So kann  $^{45}\text{Ti}$  beispielsweise nicht beliebig lange gemessen werden und ergibt auf Grund der geringen Intensität der begleitenden  $\gamma$ -Strahlung nur selten 10.000 Ereignisse im Spektrum, was eine größere Unsicherheit der Peakfläche ergibt. Im Fall des Isomerenpaares  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  erhöhte sich für die Bestimmung der  $^{44\text{g}}\text{Sc}$ -Aktivität ebenfalls die Gesamtunsicherheit, da das komplexe Gleichgewicht berücksichtigt werden muss. Die Unsicherheit erhöhte sich auch bei der Bestimmung des  $^{43}\text{Sc}$ , wenn dieses zeitgleich mit  $^{43}\text{K}$  gebildet wurde.

Im Gegensatz dazu reduzierte sich für Nuklide langer Halbwertszeiten und gut definierten Intensitäten, z.B.  $^{48}\text{V}$  oder  $^{22}\text{Na}$ , die Unsicherheit auf die der Effizienz des Detektors als entscheidenden Faktor.

**Tabelle 12:** Unsicherheiten bei der Bestimmung von Radioaktivität.

Quelle der Unsicherheit	Betrag der Unsicherheit
Messzeit ( $t_r$ )	<0,1 - 1%
Peakfläche (P)	<0,1 - 5%
Intensität (I)	2-5%
Halbwertszeit ( $T_{1/2}$ )	0,1 – 5%
Effizienz des Detektors ( $\varepsilon$ )	2 – 3%
Gesamtunsicherheit	3-15%

### *Unsicherheit bei der Massenbestimmung*

Für die Wägung von Targetmaterial, sowie für die Einwaage von Harzproben wurde eine Mettler AT261 Delta Range<sup>®</sup> Analysenwaage verwendet. Dieses Modell gibt eine Genauigkeit von 0,01 mg an, wodurch die Massenunsicherheit in der Regel kleiner als 1% ist.

### 3.7.2 Unsicherheit bei Bestrahlungsexperimenten

Bei Bestrahlungsexperimenten kommen mehrere Unsicherheitsfaktoren zusammen. Die entscheidenden sind jedoch die Teilchenenergie und Teilchenfluss.

#### *Unsicherheit der Teilchenenergie*

Die maximale Energie der Projektile ist vom jeweils genutzten Beschleuniger abhängig. Die apparative Unsicherheit der maximalen Energie von Teilchenbeschleunigern kann mit 0,2 MeV angenommen werden [Spahn 2007]. Ist diese bekannt, kann die Degradation der Teilchenenergie während des Durchlaufs durch das Target mit den Formalismen von Bethe und Bloch bzw. Williamson mit guter Genauigkeit bestimmt werden [Bethe 1930, Williamson et al. 1966]. Allerdings wird die mathematische Unsicherheit durch die Nutzung der Stacked-Foil-Technik erhöht, was die Unsicherheit der Energie, besonders für große Probenstapel, auf bis zu 1 MeV erhöht. Zur Verbesserung der Genauigkeit werden Monitorfolien genutzt, an denen durch die Messung von Isotopenverhältnissen die Projektilenergie auf 0,1 MeV bestimmt werden kann. Anhand der experimentellen Ergebnisse kann die maximale Energie und auch die Energiedegradation über den gesamten Stack überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden. Die Gesamtunsicherheit der Degradation ist darüber hinaus auch vom LET-Wert des Projektils abhängig, was zu einer Energieunsicherheit von bis zu 0,1 MeV für Protonen, 0,5 MeV für Deuteronen und 1,3 MeV für  $\alpha$ -Teilchen führt.

#### *Unsicherheit im Teilchenfluss*

Auch für die Bestimmung des Teilchenflusses gibt es rein apparative und experimentelle Methoden. Der sogenannte *Faraday-Cup* ist effektiv ein Kondensator, der am Ende des Teilchenstrahls sitzt und die Gesamtladungen misst. Aus der bekannten Faraday-Gleichung wird unter Nutzung der Elementarladung hieraus der Teilchenfluss bestimmt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Messung bereits während des Experiments erfolgt, also keine nachfolgende Analytik nötig ist. Jedoch ist diese Methode anfällig für systematische Fehler, wenn durch elektrostatische Phänomene nicht nur die Ladungen der Projektile gemessen werden.

Die Unsicherheit in der Bestimmung des Teilchenflusses über Monitorreaktionen ist im Wesentlichen von der Genauigkeit der Messung der Radioaktivität abhängig und

## Experimentelles

beträgt abhängig von der Zählstatistik, der Effizienz der eingesetzten Detektoren und Genauigkeit der tabellierten Anregungsfunktionen 3-10%.

### *Unsicherheit von Wirkungsquerschnitten*

Im Fall der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten ergibt sich die Gesamtunsicherheit aus den unterschiedlichen zuvor diskutierten Quellen. Die Gleichmäßigkeit eines Targets wird durch die Art der durchgeführten Präparation bestimmt. In Tabelle 13 sind die einzelnen Beiträge für die Gesamtunsicherheit aufgeführt.

**Tabelle 13:** Überblick über die Unsicherheiten bei der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten.

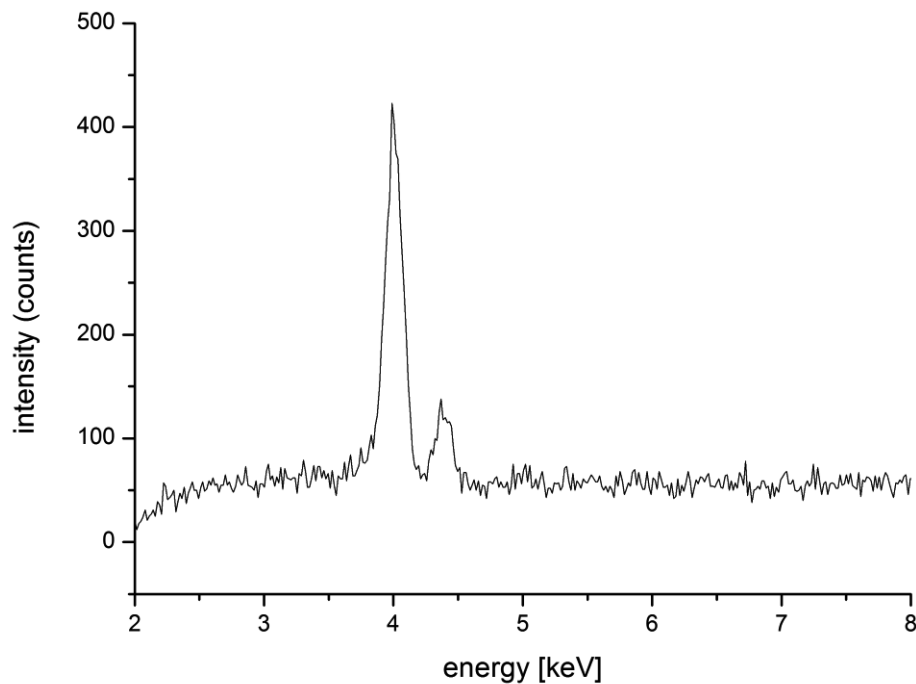
Quelle der Unsicherheit	Betrag der Unsicherheit
Teilchenenergie	0,1-1,3 MeV
Teilchenfluss	5-10%
Aktivitätsbestimmung des Zielnuklids	3-15%
Massenbestimmung	< 0,1%
Gleichmäßigkeit des Präparats	0,1-2%
Gesamtunsicherheit	8-20%

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Quantitative Bestimmung der $\beta^+$ - und $\gamma$ - Intensitäten von Titan-45

Zur Messung der Intensitäten für die  $\gamma$ - bzw.  $\beta^+$ -Emission beim Zerfall von  $^{45}\text{Ti}$  wurden mehrere Messsysteme miteinander kombiniert. Radiochemisch und radioisotopisch reine, dünne Präparate sind notwendig, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten und den apparativen Ansprüchen der jeweiligen Messungen zu genügen. Die absolute Aktivität eines Messpräparats wurde röntgenspektrometrisch bestimmt. Ein typisches Röntgenspektrum von  $^{45}\text{Ti}$  ist in Abbildung 15 gezeigt. Die kumulierten Sc.K $_{\alpha}$  Linien ergeben einen starken Peak bei 4 keV, während der kumulierte Peak der Sc-K $_{\beta}$ -Linien bei 4,4 keV deutlich schwächer registriert wird.

Bei Kenntnis der absoluten Aktivität konnte im Folgenden die  $\beta^+$ -Intensität mit Hilfe der  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung bestimmt werden, indem Formel (38) angewandt wurde.



**Abbildung 15:** Röntgenspektrum von  $^{45}\text{Ti}$ , in 3 cm Abstand mit einem GL0210P Germaniumdetektor gemessen.



$$I_{\beta^+} = \frac{C_{\gamma\gamma}(T) \frac{\lambda t_m}{(1 - e^{-\lambda t_m})}}{A_{abs}(T) \varepsilon_{\gamma\gamma}} \quad (38)$$

$A_{abs}$ : Absolute Aktivität zur Zeit  $t$ ;  $C_{\gamma\gamma}$ : Zählrate des Messpräparats bei  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung;  $\lambda$ : Zerfallskonstante;  $I_{\beta^+}$ : Wahrscheinlichkeit des  $\beta^+$ -Zerfalls;  $\varepsilon_{\gamma\gamma}$ : Effizienz der Koinzidenzapparatur;  $T$ : Zeit seit Referenzzeitpunkt;  $t_m$ : Messzeit.

Die Berechnung der  $\gamma$ -Intensitäten erfolgte gemäß den Formeln, wie sie bereits in einer früheren Arbeit [Kuhn 2011] gezeigt wurden. Hierfür wird die stärkste  $\gamma$ -Linie des Nuklids mit dem stärksten Peak im Spektrum – hier der Annihilationspeak - ins Verhältnis gesetzt und alle weiteren  $\gamma$ -Linien relativ hierzu bestimmt, siehe Formeln (39) und (40).

$$I_{720.22} = \frac{\gamma_{720.22}}{\beta^+} I_{45\text{Ti},\beta^+} \quad (39)$$

$$I_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_{720.22}} I_{720.22} \quad (40)$$

$I_i$ : Intensität der  $\gamma$ -Linie der Energie  $i$ ;  $\gamma_i$ : korrigierte Zählrate der  $\gamma$ -Linie der Energie  $i$ ;  $\beta^+$ : korrigierte Zählrate des Annihilationspeaks;  $I_{\text{Ti-45}, \beta^+}$ : Positronenintensität von  $^{45}\text{Ti}$ .

Die  $\beta^+$ -Intensität von  $^{45}\text{Ti}$  wurde als  $(85.7 \pm 2.2) \%$  bestimmt. Der hier gefundene Betrag der Positronen-Emissionswahrscheinlichkeit wurde zur Bestimmung der absoluten  $\gamma$ -Intensitäten verwendet, womit sich für die vier stärksten  $\gamma$ -Linien die in Tabelle 14 aufgeführten Werte ergaben. Diese weichen von den 2011 ermittelten Daten deshalb ab, da zum Zeitpunkt der damaligen Arbeit eine direkte Quantifizierung der Aktivität über Röntgenspektrometrie nicht möglich war und die Positronen-Emissionswahrscheinlichkeit von  $^{45}\text{Ti}$  nur indirekt bestimmt werden konnte, weshalb für die den Daten in Tabelle 14 zugrunde liegenden Berechnungen der zu dem Zeitpunkt gültige Literaturwert verwendet wurde. Drei weitere Gruppen hatten zuvor versucht die  $\gamma$ -Intensitäten zu bestimmen, ihre Werte sind zum Vergleich angegeben [Gföller und Flammersfeld 1965, Porter et al. 1966, Zuk et al. 1971].

**Tabelle 14:** Absolute  $\gamma$ -Intensitäten im Zerfall von  $^{45}\text{Ti}$  (Faktor  $10^{-5}$ ).

$\gamma$ -Linie Energie [keV]	Zuk et al. 1971	Porter et al. 1966	Gföller und Flammersfeld 1965	Kuhn 2011	Diese Arbeit
720.22	$154 \pm 12$	$149 \pm 35$	$400 \pm 40$	$113,4 \pm 6,3$	$117,1 \pm 5,7$
1237.07	$11,8 \pm 1,3$	$16 \pm 6$	$50 \pm 20$	$15,6 \pm 4,8$	$16,1 \pm 5,0$
1408.6	$85,4 \pm 9,1$	$112 \pm 30$	$270 \pm 30$	$67,5 \pm 6,8$	$69,6 \pm 6,7$
1662.4	$40,7 \pm 4,3$	$<40$	$80 \pm 10$	$29,0 \pm 3,9$	$29,9 \pm 3,9$

Der in dieser Arbeit gefundene Wert der Positronen-Emissionswahrscheinlichkeit während des Zerfalls von  $^{45}\text{Ti}$  stimmt im Rahmen der Unsicherheiten mit dem früherer Arbeiten [Porter et al. 1966, Zuk et al. 1971] gefundenen Betrag von  $(84,80 \pm 0,13) \%$  überein. Dieser beruhte auf theoretischen Arbeiten [Zweifel 1957] und konnte zuvor nicht experimentell bestätigt werden.

Darüber hinaus konnten die Intensitäten der vier stärksten begleitenden  $\gamma$ -Linien aus radionuklidisch reinen Präparaten bestimmt werden. Wie bereits erwähnt, hatten drei andere Gruppen schon zuvor versucht die Emissionswahrscheinlichkeiten experimentell zu bestimmen. Den in dieser Arbeit bestimmten Werten kommen jene von Zuk et al. am nächsten, fallen jedoch ca. 30 % größer aus. Die Intensitäten, die Porter et al. gefunden hatten, zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den von Zuk et al. bestimmten. Die Daten, die Gföller und Flammersfeld [Gföller und Flammersfeld 1965] ermittelten, sind jedoch verglichen mit allen anderen vorliegenden um Größenordnungen zu hoch.

Die Bewertung der unterschiedlichen Werte erfordert eine genaue Analyse der zuvor durchgeführten Arbeiten. Alle drei zeigen in ihrem experimentellen Aufbau einen oder mehrere Nachteile. Die Arbeiten von Porter et al. und Gföller und Flammersfeld haben gemein, dass der Großteil der  $\gamma$ -spektrometrischen Messungen mit NaI(Tl)-Scintillationsdetektoren durchgeführt worden sind, die zwar im Vergleich zu moderneren HPGe-Detektoren eine höhere Ansprechwahrscheinlichkeit, aber auch eine deutlich geringere Energieauflösung und ein schlechteres Signal- zu Rausch-Verhältnis besitzen. Gravierender ist darüber hinaus die Tatsache, dass die Messpräparate aller drei Gruppen weder klein, noch dünn und darüber hinaus nicht radioisotopenrein waren. Sie waren entweder aus geträgertem Material präpariert,

**Tabelle 15:**  $\gamma$ -Intensitäten im Zerfall von  $^{45}\text{Ti}$  relativ zur  $\gamma$ -Linie bei 720,22 keV, adaptiert aus [Kuhn 2011].

$\gamma$ -Linie Energie [keV]	Zuk et al. 1971	Porter et al. 1966	Gföller und Flammersfeld 1965	Diese Arbeit
1237.07	$7,7 \pm 1,0$	$10,7 \pm 4,8$	$12,5 \pm 5,2$	$13,7 \pm 4,3$
1408.6	$55,5 \pm 7,3$	$75,2 \pm 26,8$	$67,5 \pm 10,1$	$59,5 \pm 6,4$
1662.4	$26,4 \pm 3,5$	-	$20 \pm 3,2$	$25,5 \pm 3,6$

mit anderen Radionukliden kontaminiert oder überhaupt nicht chemisch aufgearbeitet worden. Diese Nachteile hatten ohne Zweifel großen Einfluss auf die Ergebnisse der drei Arbeitsgruppen. Die  $\gamma$ -Intensitäten wurden relativ zu den am stärksten populierten Linien im Spektrum bestimmt, welche im Fall von  $^{45}\text{Ti}$  der Annihilationspeak und die Linie bei 720,22 keV sind. Dabei hat auch eine geringe Verunreinigung großen Einfluss auf die Ergebnisse. Aus der Analyse der relativen Intensitäten in Tabelle 15 wird deutlich, welchen großen Einfluss Kontaminationen auf die absoluten Werte haben.

Alle Gruppen kommen im Rahmen ihrer Unsicherheiten auf mehr oder weniger gleiche Ergebnisse für die relativen Werte. Die absoluten Werte hingegen zeigen eine große Varianz, die im besonderen Maße im Einfluss des Verhältnisses der stärksten  $\gamma$ -Linie zum Annihilationspeak (siehe Formel (39)) begründet ist. Jede Positronen-emittierende Verunreinigung im Messpräparat hat einen starken Einfluss auf die Parameter dieser Formel und verzerrt somit die Ergebnisse der nachfolgenden Berechnungen entsprechend.

Aufgrund der hohen radiochemischen und radioisotopischen Reinheit der in dieser Arbeit verwendeten, dünnen Messpräparate von n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  und der umfassenden und sorgfältigen Messungen mit verschiedenen Messsystemen sind die Ergebnisse dieser Arbeit reproduzierbar und erscheinen belastbarer als die zuvor veröffentlichten Werte. Mit Hilfe der Quantifizierung der Aktivität über Röntgenspektrometrie konnte die  $\beta^+$ -Intensität absolut bestimmt und die zuvor ermittelten Daten der  $\gamma$ -Intensitäten ergänzt werden [Kuhn 2011].

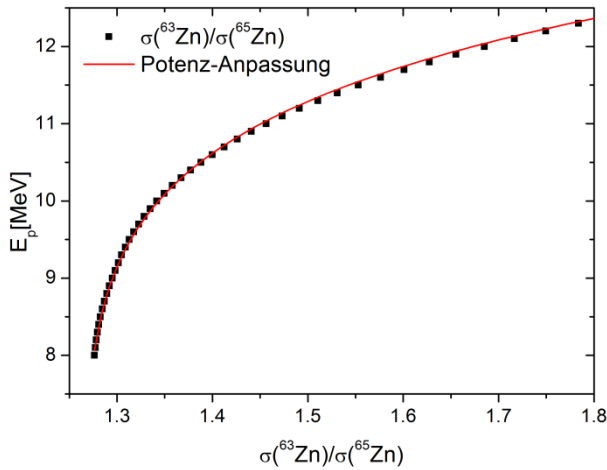
## 4.2 Experimentelle Energie- und Flussbestimmung

Die korrekte Bestimmung von Teilchenfluss und –Teilchenenergie war für die verschiedenen Bestrahlungsexperimente, insbesondere für die Messung von Wirkungsquerschnitten, von grundlegender Wichtigkeit. Wie zuvor beschrieben (siehe Kapitel 3.2.2) kamen dabei Monitorfolien unterschiedlicher Materialien zum Einsatz. Die Energie der Teilchen lässt sich dabei als Funktion des Verhältnisses der in diesen Monitorfolien erzeugten Radionuklide beschreiben [Piel et al. 1992]. Mehrere solcher Funktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit auf Basis von evaluierten Wirkungsquerschnitten für die Energiebestimmung von Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen erstellt. Wie in Kapitel 1.2.3 bereits erwähnt, sind für die Abdeckung des gesamten Energiebereichs mehrere Funktionen nötig. Der Verlauf der für die Energiebestimmung von Protonen ermittelten Funktionen ist Abbildung 16 bis Abbildung 19 gezeigt, während Abbildung 20 bis Abbildung 23 die Funktionen zur Bestimmung der Energie von Deuteronen bzw.  $\alpha$ -Teilchen zeigen, die mit Hilfe des Programms Origin8.5 ermittelt worden sind. Mit Hilfe dieser Funktionen war es nicht nur möglich, die exakten Energien der jeweiligen Partikel, denen die Monitorfolien ausgesetzt waren, zu bestimmen, sondern es konnte auch die gesamte Energiedegradation der jeweiligen Stacks nachvollzogen und überprüft werden. Die über die Monitornuklidverhältnisse bestimmten Energien erlauben die Interpolation der Energien der Folien bzw. Targets mit dem Computercode Stack. Dieser ergab auch Werte für die Energie der Monitorfolien. Die Abweichungen des theoretischen Werts von dem experimentell bestimmten Betrag kann als Maß der Genauigkeit der theoretischen Energiedegradation genutzt werden. Diese sind für die einzelnen Teilchen in Tabelle 16 aufgeführt.

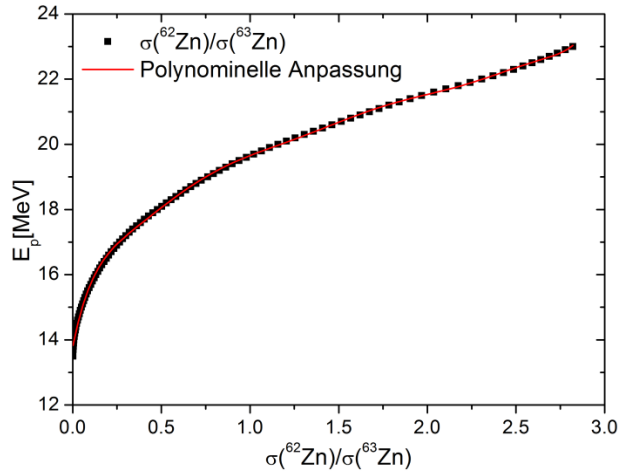
**Tabelle 16:** Abweichungen der Energie nach STACK von dem Wert aus Monitorverhältnissen.

Teilchenart	Durchschnittliche Abweichung von STACK (%)
Protonen	$3,6 \pm 1,7$
Deuteronen	$5,7 \pm 4,8$
$\alpha$ -Teilchen	$1,7 \pm 1,7$

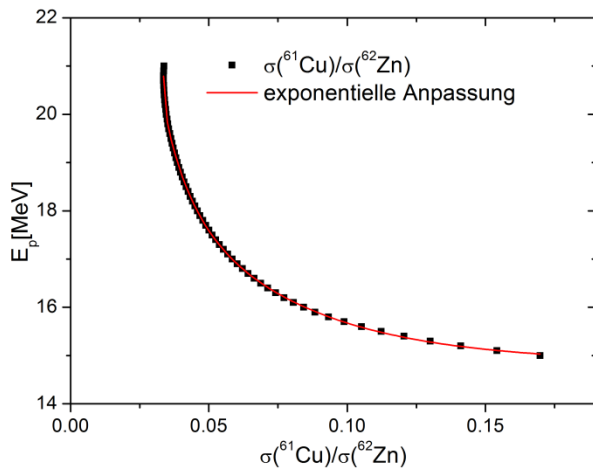
## Ergebnisse und Diskussion



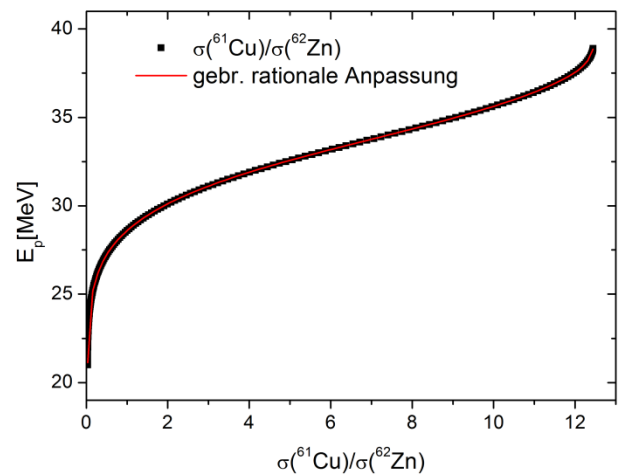
**Abbildung 16:** Energie von Protonen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{63}\text{Zn}$  und  $^{65}\text{Zn}$  im Bereich 8-13 MeV.



**Abbildung 17:** Energie von Protonen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{62}\text{Zn}$  und  $^{63}\text{Zn}$  im Bereich 13-23 MeV.

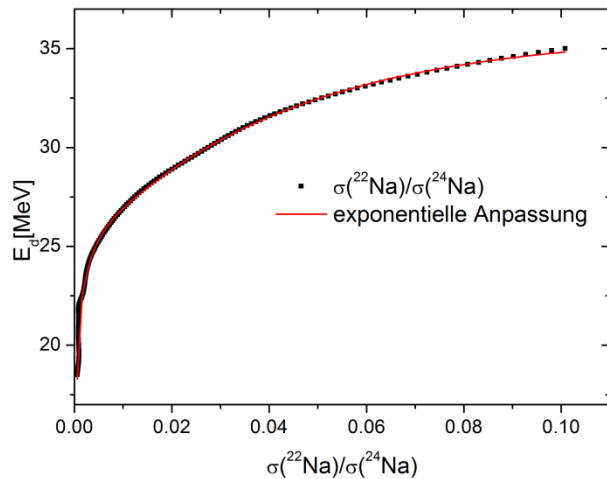


**Abbildung 18:** Energie von Protonen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{61}\text{Cu}$  und  $^{62}\text{Zn}$  im Energiebereich 15-21 MeV.

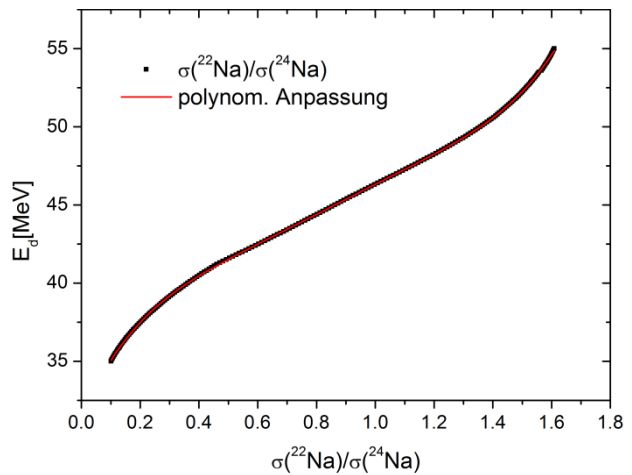


**Abbildung 19:** Energie von Protonen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{61}\text{Cu}$  und  $^{62}\text{Zn}$  im Energiebereich 21-39 MeV.

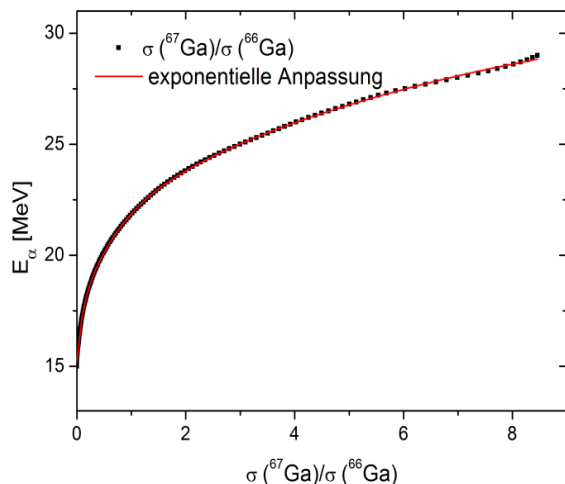
## Ergebnisse und Diskussion



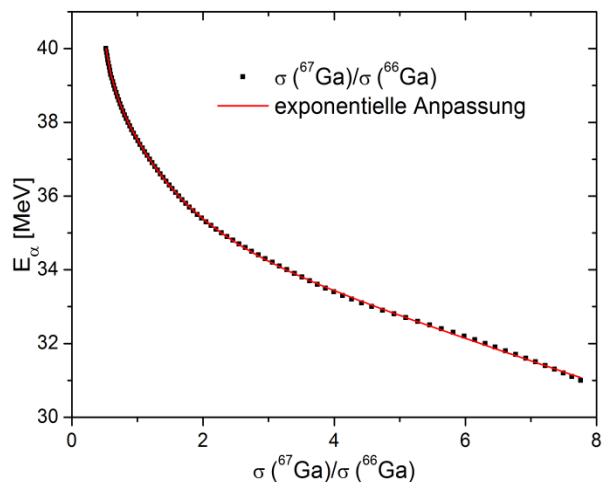
**Abbildung 20** Energie von Deuteronen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{22}\text{Na}$  und  $^{24}\text{Na}$  im Bereich 18,5-35 MeV.



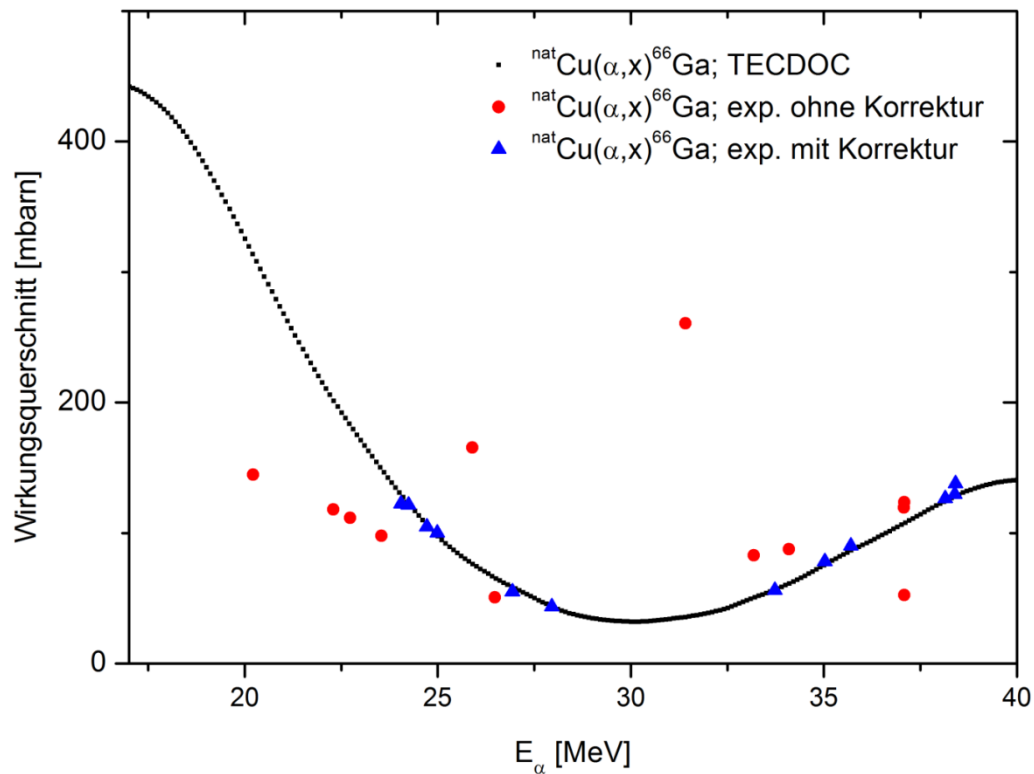
**Abbildung 21:** Energie von Deuteronen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{22}\text{Na}$  und  $^{24}\text{Na}$  im Bereich 35-55 MeV.



**Abbildung 22:** Energie von  $\alpha$ -Teilchen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{67}\text{Ga}$  und  $^{66}\text{Ga}$  im Energiebereich 15-29 MeV.



**Abbildung 23:** Energie von  $\alpha$ -Teilchen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{67}\text{Ga}$  und  $^{66}\text{Ga}$  im Energiebereich 31-40 MeV.



**Abbildung 24:** Grafische Darstellung der Wirkungsquerschnitte von Cu-Monitorfolien als Funktion ihrer Energie; Rot: Energien der Stackplanung und Wirkungsquerschnitte aus dem Teilchenfluß gemäß Faraday-Cup-Messung. Blau: Energie mittels Monitorverhältnissen und Wirkungsquerschnitte mittels Monitoraktivität bestimmtem Teilchenfluss.

Hierbei zeigt sich, dass der Code STACK die Degradation der Energie von Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen im Rahmen der Unsicherheiten gleich gut vorhersagt. Grundlegend für eine genaue theoretische Energiedegradation ist die genaue Kenntnis der Maximalenergie. Die Notwendigkeit der experimentellen Überprüfung der theoretischen Teilchenenergie und des Flusses, zeigte sich besonders bei Experimenten mit  $\alpha$ -Teilchen. Schon kleine Abweichungen der experimentellen Eingangsenergie von dem für die Planung genutzten theoretischen Wert ergeben große Abweichungen im Verlauf der Energiedegradation. Der Einfluss einer solcher Energie- und Flusskorrektur auf Basis von Monitorverhältnissen ist in Abbildung 24 graphisch dargestellt. Darüber hinaus konnten durch die Nutzung der Verhältnisse der Monitornuklide die tatsächlichen maximalen Teilchenenergien der verwendeten Beschleuniger bestimmt werden, siehe Tabelle 17, die bis dato nur aus instrumentellen Parametern abgeleitet wurden. Die Verwendung der Monitorverhältnisse ermöglicht nicht nur eine experimentelle Kontrolle der theoretisch

berechneten Energien, sondern sie wirken außerdem korrigierend, wodurch die gesamte Genauigkeit der Bestrahlungsexperimente erhöht wird.

**Tabelle 17:** Experimentell bestimmte Maximalenergien der verwendeten Beschleuniger.

Beschleuniger	Teilchenart	Maximale Energie [MeV]
BC 1710	Protonen	$17,4 \pm 0,5$
JULIC-Zyklotron	Protonen	$45,6 \pm 0,3$
	Deuteronen	$76,4 \pm 0,7$
CGR	$\alpha$ -Teilchen	$39,8 \pm 0,4$

### 4.3 Bestimmung von Wirkungsquerschnitten der Monitorreaktionen

Für die Untersuchung von Kernreaktionen ist die exakte Bestimmung von Teilchenfluss und Teilchenenergie einer der entscheidenden Faktoren. Hierfür werden bevorzugt Monitorreaktionen herangezogen, deren Anregungsfunktionen evaluiert vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiter Kernreaktionen als mögliche neue Monitorreaktionen untersucht und somit der Anwendungsbereich bestehender Monitornuklide erweitert. Die Nutzung von Monitorverhältnissen ermöglicht eine exakte experimentelle Energiebestimmung und stellt eine wertvolle Ergänzung zu theoretischen Degradationsmodellen dar.

#### 4.3.1 Untersuchung der $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{61}\text{Cu}$ Kernreaktion

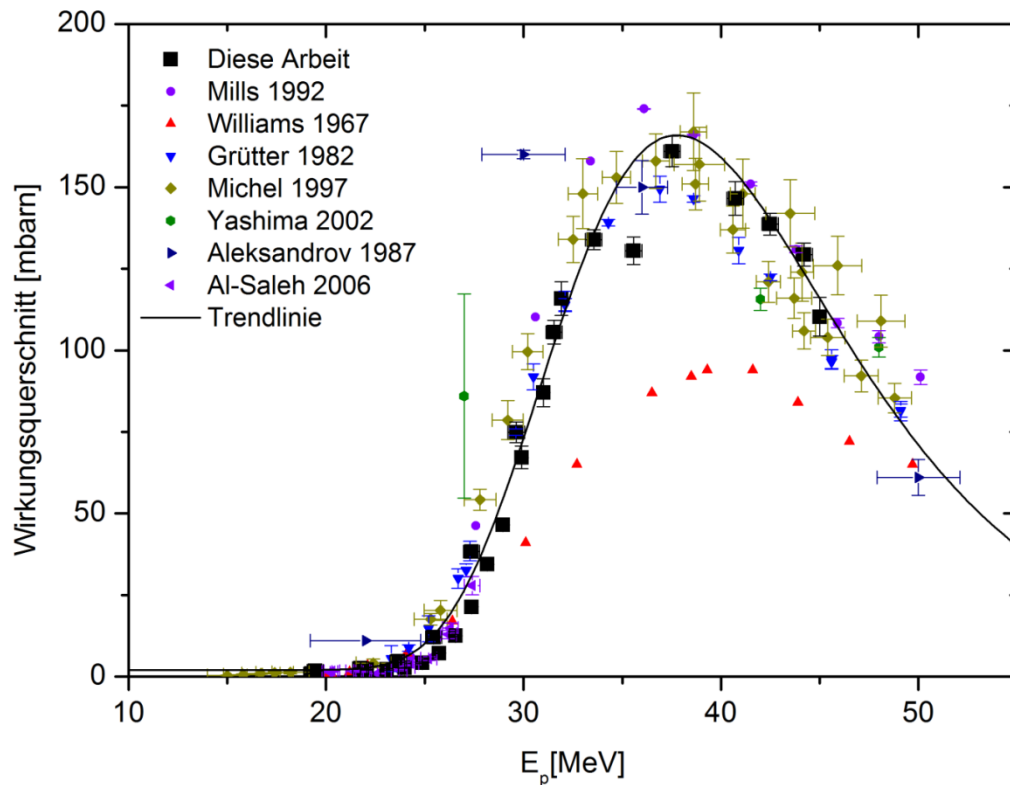
Kupfer stellt in vielen Bestrahlungsexperimenten ein beliebtes Targetmaterial für Monitorreaktionen dar. Als duktiles Halbedelmetall ist es elementar in Form dünner Folien verfügbar. Außerdem zeigt es eine ganze Bandbreite verschiedenster Kernreaktionen mit radioaktiven Produkten, die  $\gamma$ -spektrometrisch leicht und zerstörungsfrei nachweisbar sind. Es ist bereits eine Reihe von Monitorreaktionen mit natürlichem Kupfer bekannt und evaluiert. Jedoch gerade in Hinblick auf die Verwendung von Nuklidverhältnissen zur Energiekontrolle von protoneninduzierten Kernreaktionen besteht für Energien oberhalb von 20 MeV eine Lücke. Um diese zu schließen, wurden die  $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{61}\text{Cu}$ -Kernreaktionen im Energiebereich von 19 bis



45 MeV untersucht. In Tabelle 18 sind die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte und die zugehörigen Protonenenergien aufgeführt.

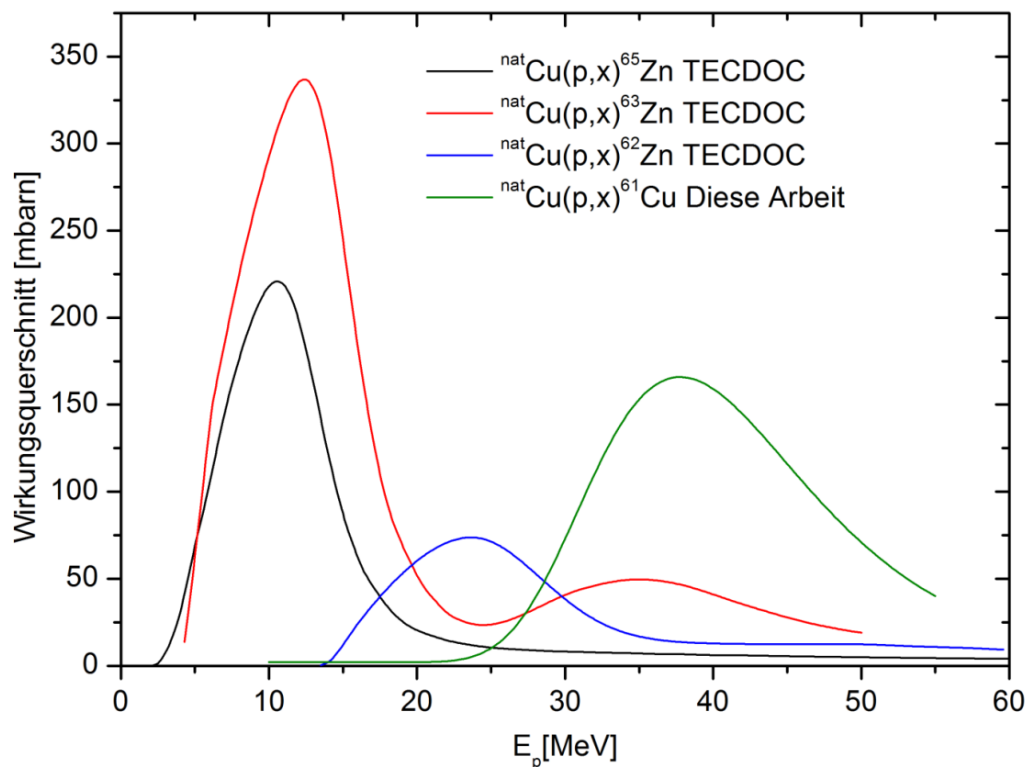
**Tabelle 18:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Cu}(p,x)^{61}\text{Cu}$  Kernreaktion.

Protonenenergie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]
45,0 ± 0,3	110,3 ± 5,9
44,2 ± 0,4	129,4 ± 3,6
42,5 ± 0,4	138,7 ± 3,3
40,7 ± 0,4	146,6 ± 5,2
37,5 ± 0,4	161,0 ± 4,7
35,6 ± 0,4	130,6 ± 4,2
33,5 ± 0,4	133,9 ± 3,0
31,9 ± 0,3	115,9 ± 5,2
31,5 ± 0,4	105,6 ± 3,6
31,0 ± 0,3	87,0 ± 4,3
29,9 ± 0,3	67,1 ± 3,4
29,6 ± 0,4	74,8 ± 3,2
29,0 ± 0,3	46,5 ± 1,0
28,2 ± 0,3	34,5 ± 2,0
27,4 ± 0,3	21,4 ± 0,9
27,4 ± 0,4	38,6 ± 2,1
26,6 ± 0,3	12,6 ± 0,3
25,7 ± 0,3	7,2 ± 0,1
25,5 ± 0,4	12,1 ± 0,3
24,9 ± 0,3	4,3 ± 0,2
24,0 ± 0,3	2,7 ± 0,1
23,7 ± 0,4	4,7 ± 0,4
23,1 ± 0,3	2,3 ± 0,2
22,1 ± 0,3	2,1 ± 0,1
21,8 ± 0,4	2,6 ± 0,1
19,5 ± 0,4	1,7 ± 0,1
19,3 ± 0,4	0,9 ± 0,1



**Abbildung 25:** Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{61}\text{Cu}$  Kernreaktionen im Vergleich zu Literaturdaten.

Eine grafische Darstellung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 25 im Vergleich zu Literaturdaten [Williams und Fulmer 1967, Grütter 1982, Aleksandrov et al. 1987, Mills et al. 1992, Michel et al. 1997, Yashima et al. 2002, Al-Saleh et al. 2006] wiedergegeben. Mit Ausnahme der Daten von Williams et al. zeigen die Arbeiten aller Gruppen eine gute Übereinstimmung im Rahmen ihrer Ungenauigkeiten. Die Anregungsfunktion steigt ab ca. 25 MeV steil an und erreicht mit 166 mbarn ein Maximum bei 37,5 MeV, um dann flacher abzufallen. Auf Basis der hier bestimmten Werte konnte mit dem Programm Origin8.5 eine Kurvenanpassung vorgenommen werden, die nicht nur den experimentellen Energiebereich dieser Arbeit in sehr guter Übereinstimmung darstellt, sondern auch oberhalb von 45 MeV, jenseits der Werte dieser Arbeit, den Verlauf der experimentellen Werte der anderen Arbeitsgruppen. Diese hier gefundene Anregungsfunktion wurde in Kombination mit dem bekannten Monitornuklid  $^{62}\text{Zn}$  zur Bestimmung des Radionuklidverhältnisses genutzt, welches in dieser Arbeit für die Bestimmung der Protonenenergie genutzt wurde.



**Abbildung 26:** Anregungsfunktionen der protoneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Kupfer zu Monitornukliden [Tárkányi et al. 2001].

Besonders im Bereich von 25 bis 50 MeV wurde so die experimentelle Energiebestimmung stark vereinfacht. Das Radionuklidverhältnis von  $^{61}\text{Cu}$  zu  $^{62}\text{Zn}$  ist hierbei besonders günstig, da die Halbwertszeit von  $^{63}\text{Zn}$  mit 38,4 min zu kurz ist, um mehrere Monitorfolien nach einer Bestrahlung messen zu können. Das langlebige  $^{65}\text{Zn}$  wird dagegen bei Protonen-Energien oberhalb von 20 MeV nur wenig gebildet, so dass auch bei hinreichend langer Messzeit nur Ergebnisse mit großer Unsicherheit erhalten werden. Darüber hinaus sind bei dem Isotopenpaar  $^{62}\text{Zn}/^{65}\text{Zn}$  zwei Messungen notwendig, was den apparativen Aufwand noch vermehrt. Beide Probleme treten bei der Nutzung von  $^{61}\text{Cu}$  nicht auf. Es wird im ausreichenden Maße gebildet, ist über seine  $\gamma$ -Linien bei 373 und 656 keV gut messbar und bedarf wie das  $^{62}\text{Zn}$  keiner langen Messzeit. Durch die Verwendung von  $^{61}\text{Cu}$  als weiteres Monitornuklid ist es möglich, auch über einen großen Energiebereich die Teilchenenergie und den -fluss exakt zu bestimmen. Es ergänzt so die bereits bestehenden Monitore für protoneninduzierte Kernreaktionen (siehe Abbildung 26).

#### 4.3.2 Untersuchung der $^{nat}\text{Ti}(\text{d},\text{x})$ -Kernreaktionen

Die deutroneninduzierte Bildung des  $^{48}\text{V}$  ist eine bereits evaluierte Monitorreaktion und in der Literatur dokumentiert [Tárkányi et al. 2001]. Allerdings reichen die evaluierten Daten nur bis maximal 50 MeV, was eine Teilchenenergie- und Flussbestimmung in Energiebereich darüber erschwert. Die  $^{nat}\text{Ti}(\text{d},\text{x})$ -Kernreaktionen im Energiebereich von 50-74 MeV wurden untersucht, um die Gültigkeit der Monitorreaktionen zu erweitern. Darüber hinaus sollten die Wirkungsquerschnitte für die Bildung möglicher Nebenprodukte bestimmt werden. Es wurde neben  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Sc}$  auch  $^{48}\text{V}$  gemessen, welches die gleichen  $\gamma$ -Linien  $^{48}\text{Sc}$  aufweist und deshalb erst nach dem Zerfall von letzterem quantifiziert werden kann. Die erhaltenen Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{48}\text{V}$  und der entstehenden Nebenprodukte sind in Tabelle 19 aufgetragen.

In Hinblick auf die Verwendbarkeit von  $^{48}\text{V}$  als Monitornuklid im Energiebereich größer 50 MeV wurden die erhaltenen Wirkungsquerschnitte im Vergleich zur existierenden Datenlage [Jung 1991, Takács et al. 1997, Takács et al. 2001, Takács et al. 2007, Gagnon et al. 2010, Khandaker et al. 2013] aufgetragen, siehe Abbildung 27. Der Trend, der durch die Daten von Takács et al. vorgegeben ist, wurde bestätigt.

Zur weiteren Bewertung der Güte der ermittelten Wirkungsquerschnitte wurden weiterhin die Anregungsfunktionen der radioaktiven Scandiumisotope, die ebenfalls bei der Bestrahlung von natürlichem Titan mit Deutronen entstehen, im Vergleich mit den jeweils aus der Literatur bekannten Daten aufgetragen, siehe Abbildung 28. In beiden Abbildungen wurden die Literaturdaten aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne die experimentellen Unsicherheiten dargestellt. Wie für die  $^{nat}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{V}$  Kernreaktion lassen sich auch für die Reaktionen zu  $^{44m}\text{Sc}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Sc}$  die von der Literatur vorgegebenen Trends nachvollziehen. Nicht gefunden wurde  $^{44}\text{Ti}$ , welches indirekt über eine  $^{nat}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{44}\text{V}$  Kernreaktion gebildet werden könnte, in deren Anschluss das  $^{44}\text{V}$  mit einer Halbwertszeit von 110 bzw. 150 ms zu  $^{44}\text{Ti}$  zerfällt. Es ist bekannt, dass gerade in diesem Energiebereich auch  $(\text{d},7\text{n})$ -Kernreaktionen auftreten können [Weinreich et al. 1974, Buchholz et al. 2013].

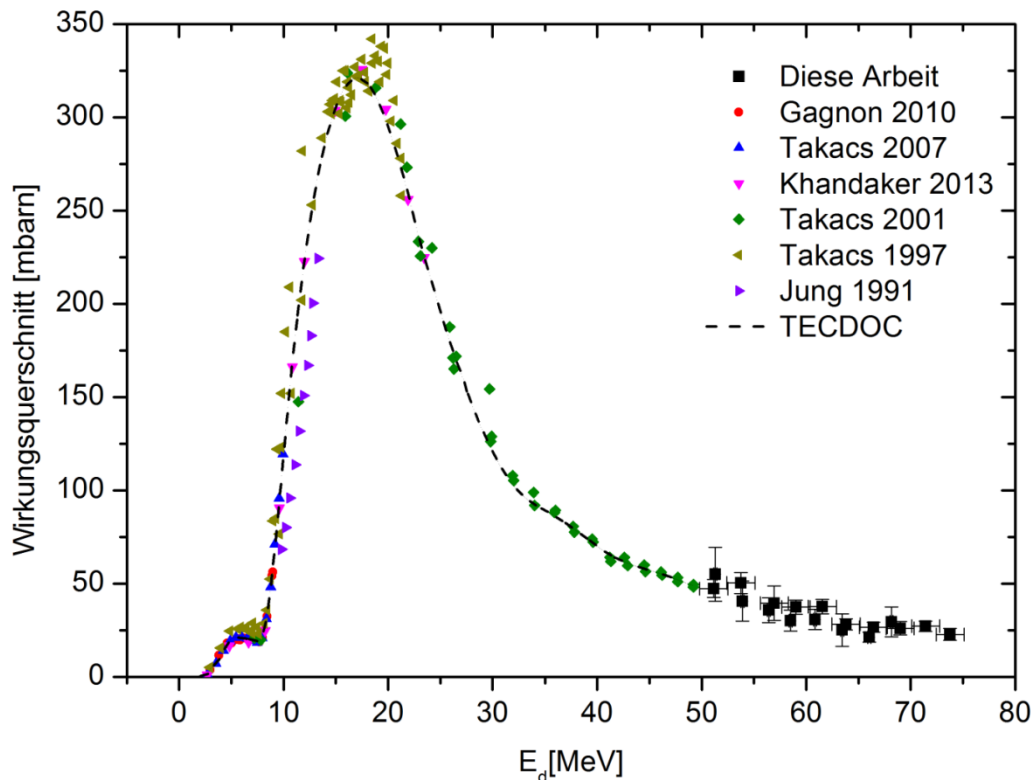
Die gute Übereinstimmung der Trends der experimentellen Wirkungsquerschnitte mit denen der geltenden Literaturlage für die auftretenden Kernreaktionen zeigt, dass die Ergebnisse dieser Arbeit belastbar sind. Dabei wurde der Geltungsbereich einer der wichtigsten Monitorreaktionen signifikant erweitert.

## Ergebnisse und Diskussion

Die zum Teil relativ hohen Wirkungsquerschnitte für die Bildung der Scandiumisotope  $^{44m}\text{Sc}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Sc}$  machen diese prinzipiell als Monitornuklide interessant. Der grundsätzliche Trend der Anregungsfunktionen oberhalb von 30 MeV ist jedoch zu ähnlich, als dass diese Scandiumisotope sinnvoll zu einander ins Verhältnis gesetzt werden könnten, um daraus die Teilchenenergie zu bestimmen.

**Tabelle 19:** Gemessene Wirkungsquerschnitte von deutroneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Titan

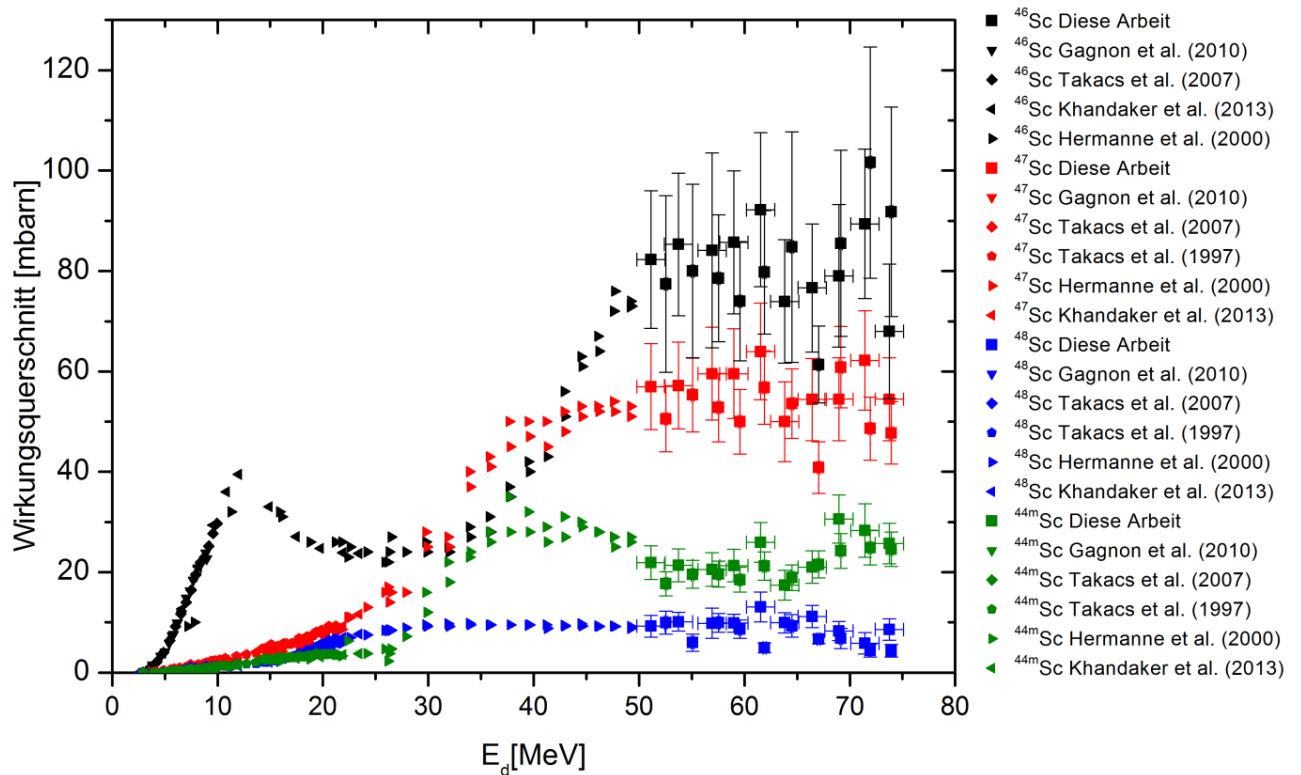
Deutronen- Energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]			
	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{V}$	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{46}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{47}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{Sc}$
73,9 ± 0,1		91,8 ± 20,9	47,7 ± 6,2	4,4 ± 1,3
73,7 ± 1,3	22,8 ± 3,1	68,0 ± 13,4	54,5 ± 8,3	8,6 ± 2,1
71,9 ± 0,1		101,6 ± 23,0	48,6 ± 6,3	4,4 ± 1,3
71,4 ± 1,3	27,2 ± 2,8	89,4 ± 14,9	62,2 ± 9,9	5,8 ± 2,1
69,2 ± 0,1	26,1 ± 3,6	85,5 ± 18,5	60,8 ± 8,1	6,8 ± 2,0
69,0 ± 1,3	29,5 ± 8	79,0 ± 14,2	54,5 ± 8,3	8,3 ± 1,9
67,0 ± 0,1	26,6 ± 2,7	61,4 ± 7,7	40,8 ± 5,1	6,7 ± 0,9
66,4 ± 1,3	21,3 ± 2,7	76,6 ± 12,7	54,4 ± 8,2	11,2 ± 2,2
64,5 ± 0,1	28,1 ± 2,9	84,8 ± 22,9	53,6 ± 6,9	9,3 ± 2,3
63,8 ± 1,3	25,1 ± 8,7	73,9 ± 12,3	50,0 ± 8,0	9,9 ± 2,0
61,9 ± 0,1	37,7 ± 3,9	79,8 ± 12,3	56,8 ± 7,3	4,9 ± 1,0
61,5 ± 1,3	30,7 ± 5,4	92,2 ± 15,3	63,9 ± 9,6	13,1 ± 3,0
59,6 ± 0,1	37,4 ± 3,8	74,0 ± 12,3	50,0 ± 6,5	8,7 ± 1,8
59,0 ± 1,3	30,1 ± 5,6	85,7 ± 15,3	59,6 ± 9,0	9,8 ± 1,8
57,5 ± 0,1	39,4 ± 9,2	78,6 ± 11,9	52,8 ± 6,8	9,9 ± 1,9
56,9 ± 1,3	35,7 ± 6,6	84,1 ± 19,4	59,6 ± 9,3	9,8 ± 3,0
55,1 ± 0,1	40,6 ± 10,8	80,0 ± 17,3	55,3 ± 7,4	6,0 ± 1,7
53,7 ± 1,3	50,3 ± 5,6	85,3 ± 14,2	57,2 ± 8,6	10,1 ± 1,9
52,5 ± 0,1	55,0 ± 14,5	77,4 ± 17,6	50,5 ± 6,5	9,9 ± 2,3
51,1 ± 1,3	47,4 ± 4,8	82,3 ± 13,7	57,0 ± 8,6	9,2 ± 2,2



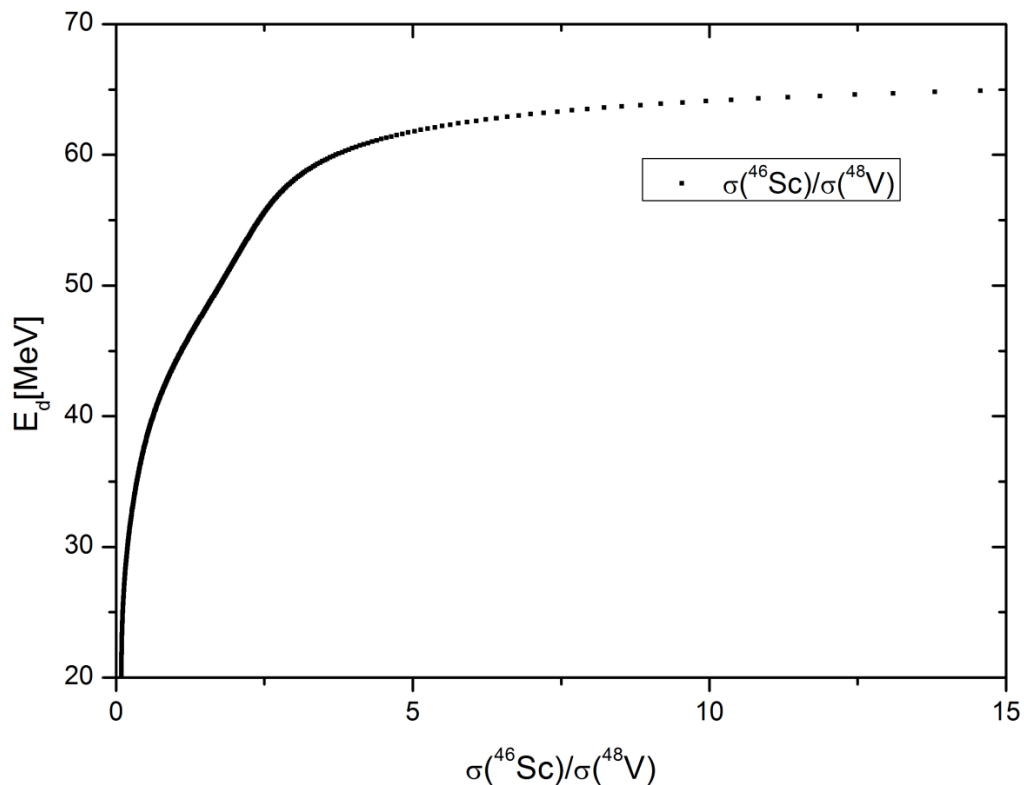
**Abbildung 27:** Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Ti}(d,x)^{48}\text{V}$  Kernreaktionen. Experimentelle Wirkungsquerschnitte im Vergleich mit Literaturdaten.

Im Hinblick auf die Verwendbarkeit als Monitorreaktion würde sich jedoch die  $^{nat}\text{Ti}(d,x)^{46}\text{Sc}$ -Kernreaktion eignen; gerade in Kombination zur Anregungsfunktion von  $^{48}\text{V}$ . Die Halbwertszeiten beider Nuklide sind groß genug ( $T_{1/2}(^{46}\text{Sc})$ : 83,79 d;  $T_{1/2}(^{48}\text{V})$ : 15,97 d), um die entstehenden Nebenprodukte bis zur Messung zerfallen lassen zu können. Besonders das koproduzierte  $^{48}\text{Sc}$  ( $T_{1/2}$ : 43,67 h) ist zu vermeiden, da es wie  $^{48}\text{V}$  in angeregte Zustände des  $^{48}\text{Ti}$  zerfällt, weshalb beide Nuklide die gleichen  $\gamma$ -Quanten emittieren.

Eine Abklingzeit von wenigstens zwei Halbwertszeiten des  $^{48}\text{V}$  vor der Messung war einzuhalten, um den Anteil von  $^{48}\text{Sc}$  vernachlässigen zu können. Der Verlauf einer Funktion des Nuklidverhältnisses  $^{46}\text{Sc}/^{48}\text{V}$  würde über weite Energiebereiche eine scharfe Energiebestimmung ermöglichen, wie es in Abbildung 29 skizziert ist. Es erscheint daher angeraten, weiterführende Messungen durchzuführen, um  $^{46}\text{Sc}$  als Monitornuklid für deutroneninduzierte Kernreaktion zu etablieren. Besonders die genaue Aufklärung des Orts und der Höhe des ersten Maximums bei etwa 11 MeV ist zu empfehlen, damit auch für Deuteronenenergien unter 20 MeV eine scharfe Energiebestimmung über Monitorverhältnisse in Zukunft möglich ist.



**Abbildung 28:** Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ti}(d,x)$ -Kernreaktionen. Experimentelle Werte im Vergleich mit Literaturdaten.



**Abbildung 29:** Energie von Deuteronen als Funktion des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte der Bildung von  $^{46}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{V}$  im Bereich von 20 - 65 MeV.

## 4.4 Untersuchung der $^{nat}\text{Sc}(p,x)$ -Kernreaktionen

Die Radionuklide  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{45}\text{Ti}$  haben großes Potential für die medizinische Anwendung. Der Positronenemitter  $^{45}\text{Ti}$  gilt als ein mögliches Diagnosenuklid, während das Isotop  $^{44}\text{Ti}$  vermehrt als Mutternuklid für ein mögliches  $^{44}\text{Ti}/^{44g}\text{Sc}$ -Generatorsystem diskutiert wird. Beide Nuklide können mit protoneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Scandium produziert werden.

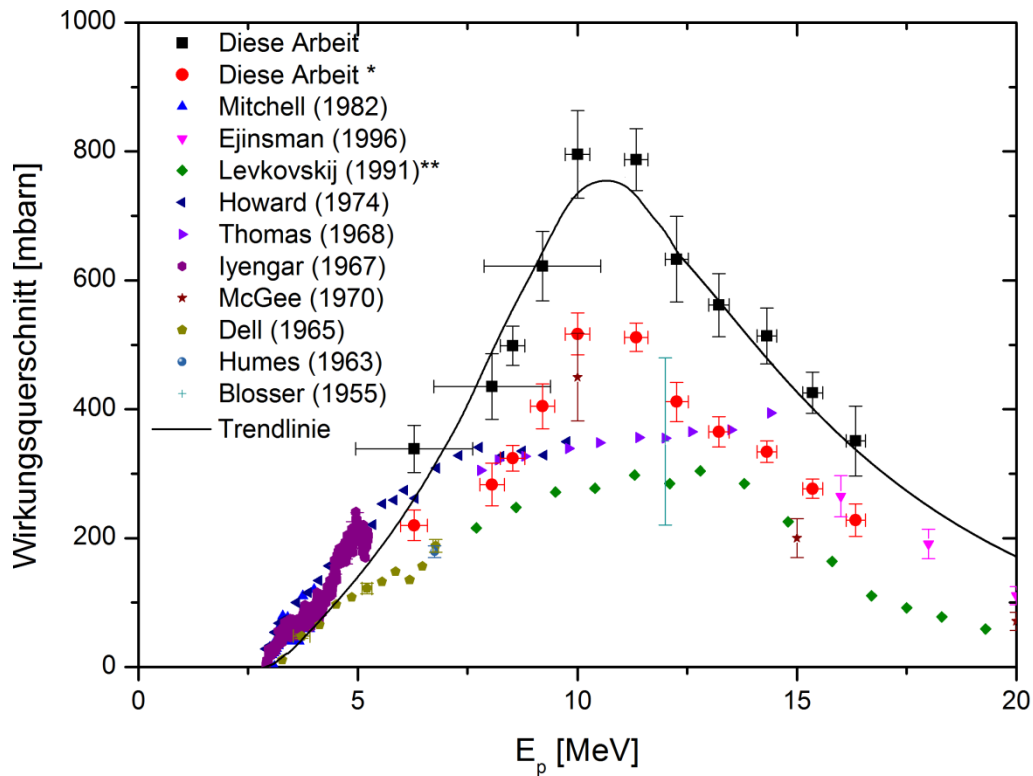
### 4.4.1 Wirkungsquerschnitte der $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$ Kernreaktion

Die Produktion von  $^{45}\text{Ti}$  über die (p,n)-Kernreaktion mit dem Reinelement Scandium wurde zwar bereits untersucht, die in der Literatur vorliegenden Werte sind jedoch zum Teil widersprüchlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Energiebereich von 17 MeV bis hinunter zu 6 MeV untersucht; die zugehörigen Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 20 aufgeführt. Aus Gründen der einfacheren Vergleichbarkeit wurden die Wirkungsquerschnitte sowohl mit den  $\gamma$ -Intensitäten, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt worden sind, als auch mit den bisherigen Literaturdaten [Zuk et al. 1971] berechnet.

**Tabelle 20:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$  Kernreaktion. Daten berechnet mit den in dieser Arbeit bestimmten  $\gamma$ -Intensitäten und denen aus der Literatur [Zuk et al. 1971].

Protonenenergie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]	Wirkungsquerschnitt mit $I_\gamma(^{45}\text{Ti})$ [Zuk et al. 1971] [mbarn]
6,3 ± 1,3	338,3 ± 36,7	219,9 ± 23,9
8,1 ± 1,3	435,4 ± 51,0	283,0 ± 33,2
8,5 ± 0,3	498,6 ± 30,5	324,1 ± 19,8
9,2 ± 1,3	622,4 ± 53,8	404,6 ± 34,9
10,0 ± 0,3	795,4 ± 49,9	517,0 ± 32,4
11,3 ± 0,3	787,3 ± 33,9	511,8 ± 22,0
12,3 ± 0,3	633,0 ± 47,2	411,5 ± 30,7
13,2 ± 0,2	561,7 ± 35,9	365,1 ± 23,3
14,3 ± 0,2	513,9 ± 25,6	334,0 ± 16,7
15,4 ± 0,2	425,5 ± 22,9	276,6 ± 14,9
16,3 ± 0,2	350,7 ± 38,5	227,9 ± 25,0





**Abbildung 30:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$  Kernreaktion im Vergleich mit Literaturdaten.\*\*um Korrekturfaktor [Qaim et al. 2014] modifiziert; \*: experimentelle Werte dieser Arbeit, ausgewertet mit  $\gamma$ -Intensitäten aus der Literatur [Zuk et al. 1971].

In Abbildung 30 sind die Ergebnisse aus Tabelle 20 grafisch dargestellt und mit bekannten Literaturdaten verglichen. Mit Hilfe des Programms Origin8.5 konnte eine Trendlinie gefunden werden, die zum Teil stark von den vorliegenden Literaturdaten abweicht, weswegen eine genaue Betrachtung notwendig ist. Auf Grund der eigenen Messungen wurde ein Maximum von ca. 700 mbarn bei einer Protonenenergie von etwa 11 MeV gefunden, während die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten kein klares Maximum, sondern ein mehr oder weniger gleichmäßiges Plateau von etwa 7 bis 14 MeV von rund 370 mbarn zeigen. Für eine (p,n)-Kernreaktion ist das ein ungewöhnlicher Verlauf, da im Allgemeinen ein steiler Anstieg zu einem Maximum und danach ein flacherer Abfall der Anregungsfunktion erwartet wird [Lieser 1991]. Einen solchen Verlauf zeigen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten.

Zum Verständnis der großen Abweichungen bezüglich des Betrags der Wirkungsquerschnitte ist eine Betrachtung der Messtechniken aller Gruppen notwendig. Ein Teil der Arbeiten [Iyengar et al. 1967, Thomas und Bartolini 1967, Mitchell et al. 1982] basiert auf der Zählung prompter Neutronen, was oftmals zu

überhöhten Werten führen kann. Thomas machte zudem keine Angaben über die Größe und Beschaffenheit der bei seinen Experimenten verwendeten Targets, was eine exakte Bewertung unmöglich macht, da auch eine Gesamtunsicherheit der Wirkungsquerschnittsdaten fehlt.

In den Publikationen, die Koinzidenzmessapparaturen zur Aktivitätsbestimmung nutzten [McGee et al. 1970, Howard et al. 1974], liegt der Fall anders. Der in diesen Arbeiten genutzte Wert für die Positronen-Emissionswahrscheinlichkeit von  $^{45}\text{Ti}$  lag mit 75% [Lederer et al. 1967] deutlich zu niedrig. Darüber hinaus verwendeten sie keine punktförmigen Messpräparate, was einen starken Einfluss auf die Zählkreisbeute haben kann, weil ein solcher Fall nicht durch die Kalibrierung mit punktförmigen Quellen abgedeckt wird. Im Fall von McGee et al. könnten die Präparate darüber hinaus kontaminiert gewesen sein, da ein Gemisch von verschiedenen Positronen emittierenden Radionukliden produziert worden war, aus dem die Messproben chemisch unter Zugabe von Trägerzusatz abgetrennt wurden. Hierbei sind keine Angaben über die Unsicherheiten der chemischen Abtrennung gemacht worden, noch über die Dimensionen der Messpräparate oder die radiochemische Reinheit bzw. Ausbeute. Ebenfalls erwähnten die Autoren nicht, ob und wie die Positronenannihilation im Messpräparat sichergestellt wurde, was eine Grundvoraussetzung für eine unverfälschte  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung ist.

Die weiteren Daten [Levkovskij 1991, Ejnisman et al. 1996] wurden auf Basis von  $\gamma$ -spektrometrischen Messungen erhalten, naturgemäß mit den zu dem Zeitpunkt gültigen  $\gamma$ -Intensitäten. Der Vergleichbarkeit wegen wurden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten zusätzlich mit den Intensitäten nach Zuk et al. (1971) berechnet (Datenpunkte in Rot). Die Werte dieser Arbeit stärken demnach den Trend der Daten von Ejnisman et al., den diese für den Bereich über 15 MeV andeuten.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für die Wirkungsquerschnitte der  $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$  Kernreaktion erscheinen auf Grund des realistischen Verlaufs der Anregungsfunktion, sowie einer sorgfältigen Kontrolle des Teilchenflusses mit Monitorreaktionen und der Teilchenenergien über Nuklidverhältnisse belastbar.

### 4.4.2 Wirkungsquerschnitte der $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$ -Kernreaktion

Über die Bildung von  $^{44}\text{Ti}$  über die protonen-induzierte Kernreaktion an  $^{45}\text{Sc}$  existiert eine Reihe von Arbeiten [McGee et al. 1970, Levkovskij 1991, Ejnisman et al. 1996,

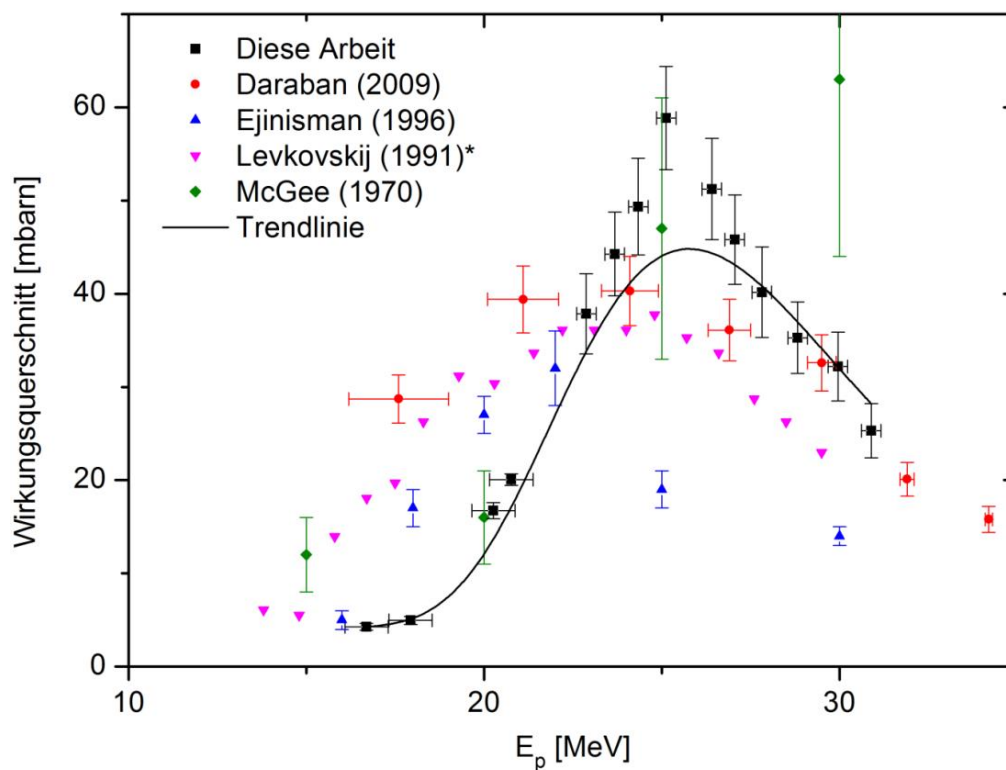
Daraban et al. 2009]. Allerdings existieren Widersprüche zwischen den einzelnen Datensätzen; insbesondere in Bezug auf die Lage und die Höhe des Maximums der Anregungsfunktion. Aus diesem Grund wurde der Energiebereich zwischen 30 und 16 MeV untersucht. Die ermittelten Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 21 aufgeführt und in Abbildung 31 als Funktion der Energie aufgetragen. Bekannte Literaturwerte für diese Kernreaktion wurden zu Vergleichszwecken aufgeführt. Mit Hilfe des Programms Origin8.5 wurde eine Trendlinie durch die in dieser Arbeit erstellten Punkte gelegt, welche ein scharfes Maximum bei 26 MeV und 45 mbarn aufweist. Bei dem Abgleich der unterschiedlichen Datensätze muss besonders berücksichtigt werden, dass zum Teil [McGee et al. 1970, Levkovskij 1991] eine nach heutigem Kenntnisstand zu niedrige Halbwertszeit des  $^{44}\text{Ti}$  (46 gegenüber 63 a) verwendeten. In Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer führt dies zu um ein Drittel zu niedrig ausfallende Wirkungsquerschnitte. Ein Teil der Werte von McGee et al. im betrachteten Energiebereich liegen trotzdem um mehrere mbarn über den Daten aller anderen Gruppen.

**Tabelle 21:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$ -Kernreaktion.

Protonenenergie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]
16,7 ± 0,6	4,3 ± 0,4
17,9 ± 0,6	4,9 ± 0,4
20,3 ± 0,6	16,7 ± 0,9
21,2 ± 0,6	18,8 ± 0,6
22,7 ± 0,3	37,2 ± 4,3
23,6 ± 0,3	41,4 ± 4,5
24,5 ± 0,3	45,9 ± 5,2
25,4 ± 0,3	51,1 ± 5,5
26,2 ± 0,3	47,7 ± 5,4
27,1 ± 0,3	44,4 ± 4,8
27,9 ± 0,3	42,7 ± 4,9
28,8 ± 0,3	35,3 ± 3,8
30,0 ± 0,3	32,2 ± 3,7
30,9 ± 0,3	25,3 ± 2,9

Ein möglicher Grund könnte die chemische Aufarbeitung der Messpräparate sein. Bei geringen Aktivitätsmengen ist der Einfluss einer ungenauen Präparation deutlich schwerer zu werten.

Es ist bekannt, dass die Daten von Levkovskij zu protoneninduzierten Kernreaktionen zu hoch ausfallen, seine Werte sind in Abbildung 31 mit dem von Qaim et al. empfohlenen Korrekturfaktor versehen [Qaim et al. 2014]. Sie fallen für Energien größer 22 MeV etwa um den oben erwähnten Anteil von 33% kleiner aus als die Ergebnisse dieser Arbeit. Darüber hinaus weisen sie jedoch eine sehr starke Energieverschiebung um mehrere MeV auf. Ein weiterer auffälliger Punkt ist der starke Versatz von Daten besonders bei Energien oberhalb von 22 MeV [Ejnisman et al. 1996]. Der Grund könnte sowohl in einer Energieverschiebung als auch in einer ungenauen Flussbestimmung liegen. Diese Arbeitsgruppe verwendete Eisenfolien, um die  $^{56}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}$ -Kernreaktion zu nutzen. Dieses Monitornuklid besitzt eine Halbwertszeit von 77,2 Tagen und wird bei kurzen Strahlzeiten somit nur in geringen Umfang gebildet. Eine experimentelle Überprüfung der Energiedegradation über Monitorreaktionen wurde nicht berichtet.



**Abbildung 31:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte für die  $^{\text{nat}}\text{Sc}(p,n)^{44}\text{Ti}$  Kernreaktion im Vergleich mit Literaturdaten. \*modifiziert [Qaim et al. 2014].

Die neuesten Daten [Daraban et al. 2009] zeigen im Bereich von 23 bis 31 MeV eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten dieser Arbeit und führen den Trend darüber hinaus schlüssig fort. Sie weisen aber ein breiteres Maximum zwischen 21 und 24 MeV auf. Die Verschiebung der Werte von Daraban et al. für Energien kleiner als 24 MeV ist auffällig. Zwar nutzten die Autoren die  $^{nat}\text{Ti}(p,x)^{48}\text{V}$ -Monitorreaktion zur Flusskontrolle, konnten aber keine eindeutigen experimentelle Kontrolle der Energiedegradation im Stack angeben. Die Maximalenergie des verwendeten Zyklotrons bestimmten sie nicht mit Nuklidverhältnissen, sondern passten sie empirisch an ihre experimentellen Wirkungsquerschnitte der Monitorreaktion an. Diese Unsicherheit vergrößerte sich bei einer rechnerischen Energiedegradation über einen derart großen Stack zu mehreren MeV.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte der  $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$  Kernreaktion erscheinen dagegen belastbar, da eine sorgfältige Energiekontrolle über Nuklidverhältnisse und die Bestimmung des Teilchenflusses über Monitorreaktionen durchgeführt worden sind.

### 4.4.3 Bildung der radioaktiven Nebenprodukte $^{43}\text{Sc}$ und $^{44m+g}\text{Sc}$

Bei der Bestrahlung von natürlichem Scandium treten neben den gewünschten (p,n)- und (p,2n)-Kernreaktionen zu  $^{45}\text{Ti}$  bzw.  $^{44}\text{Ti}$  auch weitere Reaktionen auf. Dabei wurden als Nebenprodukte  $^{43}\text{Sc}$  und das Isomerenpaar  $^{44m+g}\text{Sc}$  gebildet. Deren quantitative Bestimmung gestaltet sich problematisch, da die Isomere ein Mutter-Tochter-Gleichgewicht bilden und die Haupt- $\gamma$ -Linie des  $^{44g}\text{Sc}$  auch bei  $^{44m}\text{Sc}$  auftritt. Die Aktivität von  $^{44m}\text{Sc}$  kann dagegen gut über dessen starken Photopeak bestimmt werden. Für die Bestimmung der  $^{44g}\text{Sc}$  Aktivität zum Ende der Bestrahlung wurde die Formel (42) verwendet, die aus Formel (41) durch Umstellen abgeleitet wurde.

$$C_{\gamma}(t) = (A_1(t) * I_1(\gamma) + A_2(t) * I_2(\gamma)) * \varepsilon \quad (41)$$

$$A_2(t) = \frac{\left( \frac{C_{\gamma}(t)}{\varepsilon} - A_1(t) * I_1(\gamma) \right)}{I_2(\gamma)} \quad (42)$$

$C_{\gamma}(t)$ : Zählrate der  $\gamma$ -Linie zum Zeitpunkt  $t$ ;  $A_i(t)$ : Aktivität des Isomers  $i$  zum Zeitpunkt  $t$ ;  $I_i(\gamma)$ : Intensität der  $\gamma$ -Emission des Isomers  $i$ ;  $\varepsilon$ : Effizienz des verwendeten Detektors.

## Ergebnisse und Diskussion

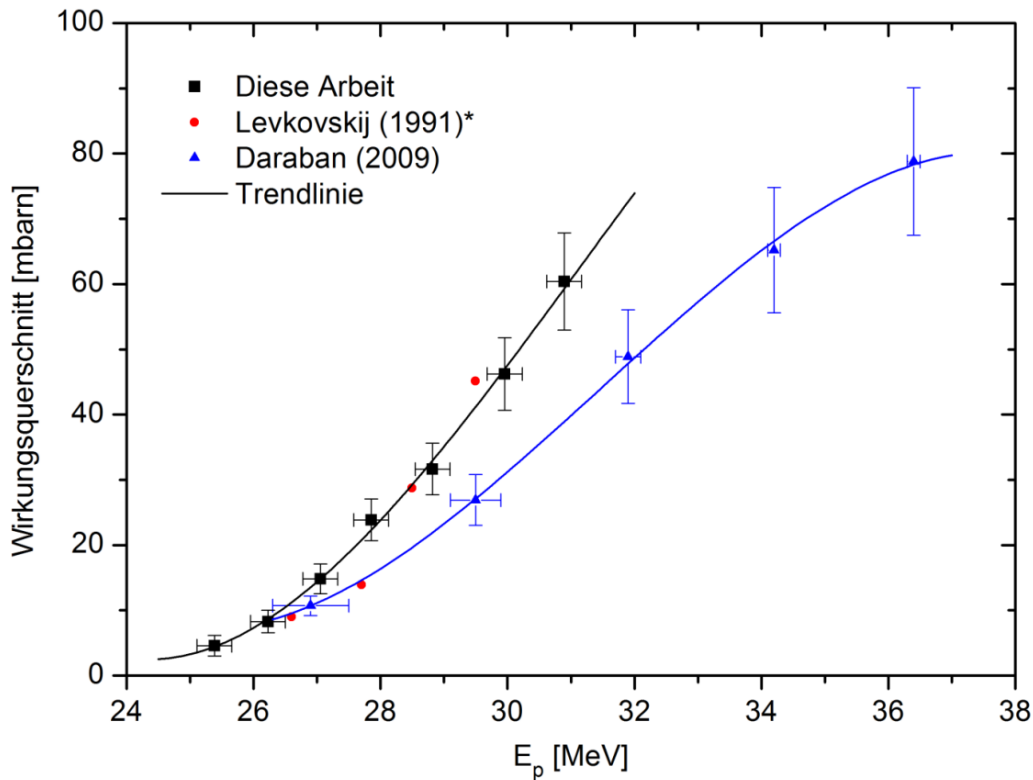
Da hier ein Mutter-Tochter-Paar betrachtet wird, kann die Aktivität der Tochter zu einem Zeitpunkt  $t$  auch über die Aktivität der Mutter ausgedrückt werden, siehe Formel (8).

Hieraus folgt Formel (43) aus der sich durch Umstellen die genutzte Formel (44) ergibt.

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} * A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 * e^{-\lambda_2 t} = \frac{\left( \frac{C_\gamma(t)}{\varepsilon} - A_1(t) * I_1(\gamma) \right)}{I_2(\gamma)} \quad (43)$$

$$A_2^0 = \left( \frac{\left( \frac{C_\gamma(t)}{\varepsilon} - A_1(t) * I_1(\gamma) \right)}{I_2(\gamma)} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} * A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \right) * e^{\lambda_2 t} \quad (44)$$

$\lambda_i$ : Zerfallskonstante des Isomers  $i$ ;  $A_i^0$ : Aktivität des Nuklids  $i$  zum Zeitpunkt 0 = Ende der Bestrahlung;  $e$ : Euler'sche Zahl.



**Abbildung 32:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Sc}(p,p2n)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion im Vergleich mit Literaturdaten. \* modifiziert [Qaim et al. 2014].

Die somit experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 22 aufgelistet. Eine genaue Kenntnis der Wirkungsquerschnitte der Nebenprodukte erleichtert dabei auch die Bewertung der Güte der Daten der Zielnuklide.

Da die dafür ermittelten Datensätze aus dem gleichen Experiment stammen, gelten die Unsicherheit der Energie und Flussbestimmung im gleichen Energiebereich sowohl für die Haupt-, als auch für die Nebenprodukte. Wenn daher auch die Nebenprodukte eine gute Übereinstimmung mit belastbaren Werten aus der Literatur zeigen, kann die Wahrscheinlichkeit von systematischen Fehlern als klein eingeschätzt werden.

Darüber hinaus ist die Information über die Bildungswahrscheinlichkeit der Nebenprodukte hilfreich, um die gesamte Strahlenbelastung während einer Produktionsbestrahlung abzuschätzen und nötige Vorkehrungen für die Aufarbeitung treffen zu können.

Die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte der Nebenreaktionen sind im Vergleich zu den existierenden Werten der Literatur in Abbildung 32, bzw. Abbildung 33 und Abbildung 34 aufgetragen. Mit Hilfe des Programms Origin8.5 wurden Trendlinien für die einzelnen Kernreaktionen angepasst. Für die Bildung von  $^{43}\text{Sc}$  decken sich die modifizierten Werte von Levkovskij mit den Ergebnissen dieser Arbeit (siehe Abbildung 32). Gleiches gilt für die Daten von Daraban et al., deren Verlauf bei Energien über 31 MeV jedoch flacher ist, als die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit [Levkovskij 1991, Daraban et al. 2009]. Für die Bildung des Kernisomerenpaares  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  ergeben sich zwei nahezu parallel verlaufende Funktionen, die der Übersicht halber getrennt aufgetragen sind, siehe Abbildung 34 und Abbildung 33. Sowohl für die Bildung des metastabilen, als auch für den Grundzustand von  $^{44}\text{Sc}$  ergeben sich gute Übereinstimmungen mit den modifizierten Werten von Levkovskij. Die Daten von Daraban et al. für die Bildung von  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  zeigen ebenfalls gute Überschneidungen im Rahmen ihrer Unsicherheiten, weisen jedoch die gleiche Energieverschiebung auf, wie oben bezüglich der Bildung von  $^{44}\text{Ti}$  diskutiert wurde.

Für die Bildung von  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  fallen die Werte von Daraban et al. konsequent kleiner aus als die dieser Arbeit, abgesehen von dem vermutlich energieverschobenen Datenpunkt bei etwa 17 MeV, stimmen jedoch im Rahmen der Ungenauigkeiten beinahe überein. Bemerkenswert ist, dass im betrachteten Energiebereich der  $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$ -Kernreaktion die Scandiumisotope in deutlich größerem Maß gebildet

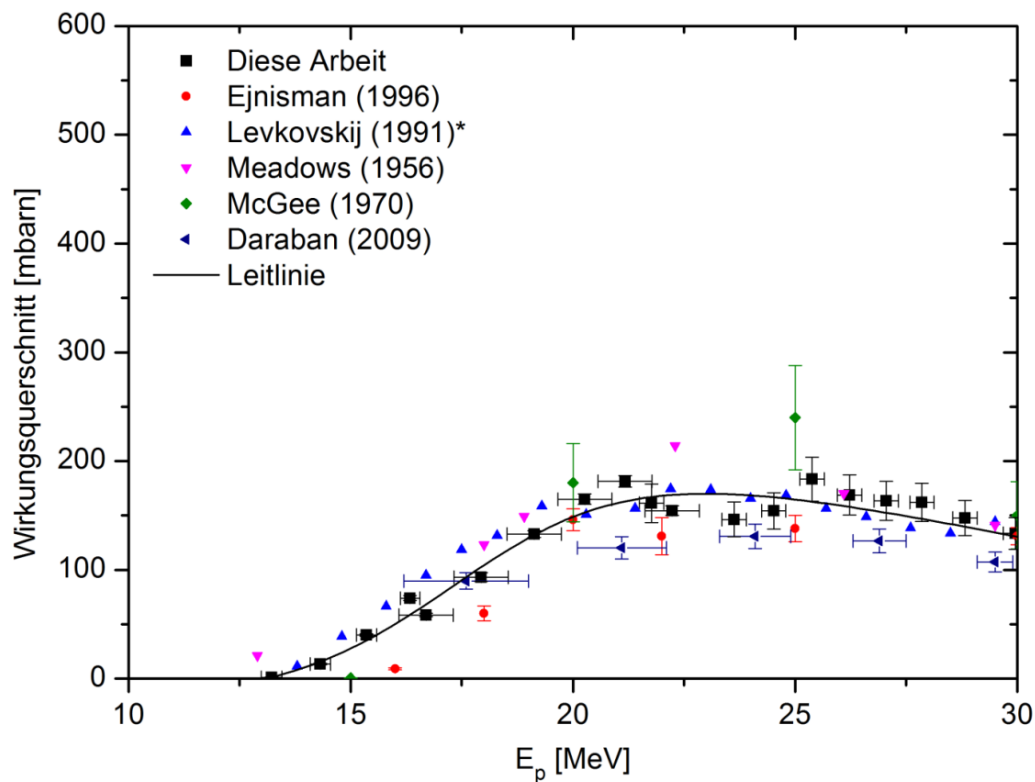
## Ergebnisse und Diskussion

werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit ein konsistenter Datensatz gefunden wurde, der eine Bewertung der Produktionsmöglichkeiten von  $^{45}\text{Ti}$  und  $^{44}\text{Ti}$  erlaubt.

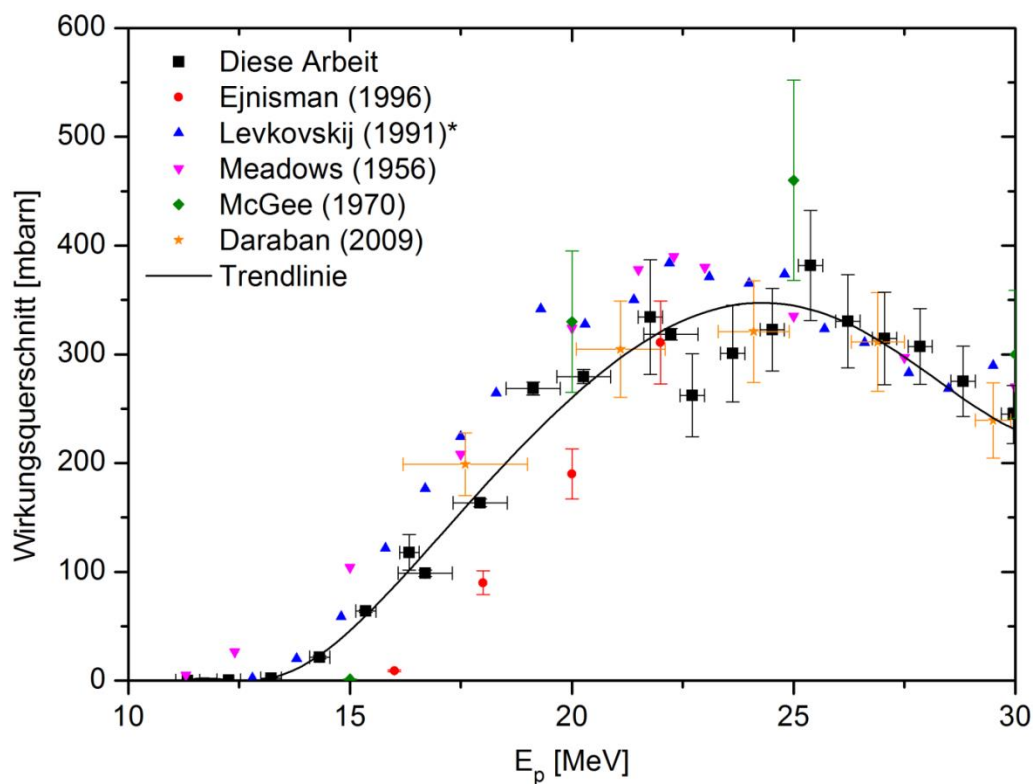
**Tabelle 22:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der isotopen Nebenprodukte protoneninduzierter Kernreaktionen an natürlichem Scandium

Protonen- energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]		
	$^{45}\text{Sc}(p,p2n)^{43}\text{Sc}$	$^{45}\text{Sc}(p,pn)^{44g}\text{Sc}$	$^{45}\text{Sc}(p,pn)^{44m}\text{Sc}$
11,3 ± 0,3	-	0,1 ± 0,01	-
12,3 ± 0,3	-	0,5 ± 0,04	-
13,2 ± 0,2	-	2,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2
14,3 ± 0,2	-	21,7 ± 1,4	13,5 ± 0,6
15,4 ± 0,2	-	63,9 ± 1,2	40,1 ± 1,0
16,3 ± 0,2	-	117,9 ± 16,4	74,0 ± 2,2
16,7 ± 0,6	-	98,7 ± 3,1	58,5 ± 1,6
17,9 ± 0,6	-	163,5 ± 3,6	93,2 ± 4,0
19,1 ± 0,6	-	268,6 ± 6,1	132,9 ± 3,2
20,3 ± 0,6	-	279,7 ± 6,6	165,0 ± 4,7
21,2 ± 0,6	-	-	181,4 ± 5,4
21,8 ± 0,3	-	334,3 ± 52,7	161,2 ± 17,7
22,2 ± 0,6	-	318,6 ± 5,3	154,4 ± 4,4
22,7 ± 0,3	-	262,5 ± 38,2	126,8 ± 13,7
23,6 ± 0,3	-	300,8 ± 44,5	146,3 ± 16,0
24,5 ± 0,3	-	322,7 ± 38,1	154,4 ± 4,4
25,4 ± 0,3	4,6 ± 1,6	381,6 ± 50,6	183,3 ± 20,0
26,2 ± 0,3	8,2 ± 1,7	330,5 ± 43,0	168,8 ± 18,4
27,1 ± 0,3	14,8 ± 2,3	314,5 ± 42,5	163,5 ± 18,0
27,9 ± 0,3	23,9 ± 3,2	307,3 ± 34,7	162,0 ± 17,5
28,8 ± 0,3	31,6 ± 4,0	275,2 ± 32,3	147,7 ± 16,1
30,0 ± 0,3	46,2 ± 5,6	244,8 ± 26,8	133,4 ± 14,4
30,9 ± 0,3	60,4 ± 7,4	205,9 ± 25,2	114,2 ± 12,6





**Abbildung 33:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Sc}(p,p2n)^{44m}\text{Sc}$  Kernreaktion im Vergleich mit Literaturdaten. \* modifiziert [Qaim et al. 2014].

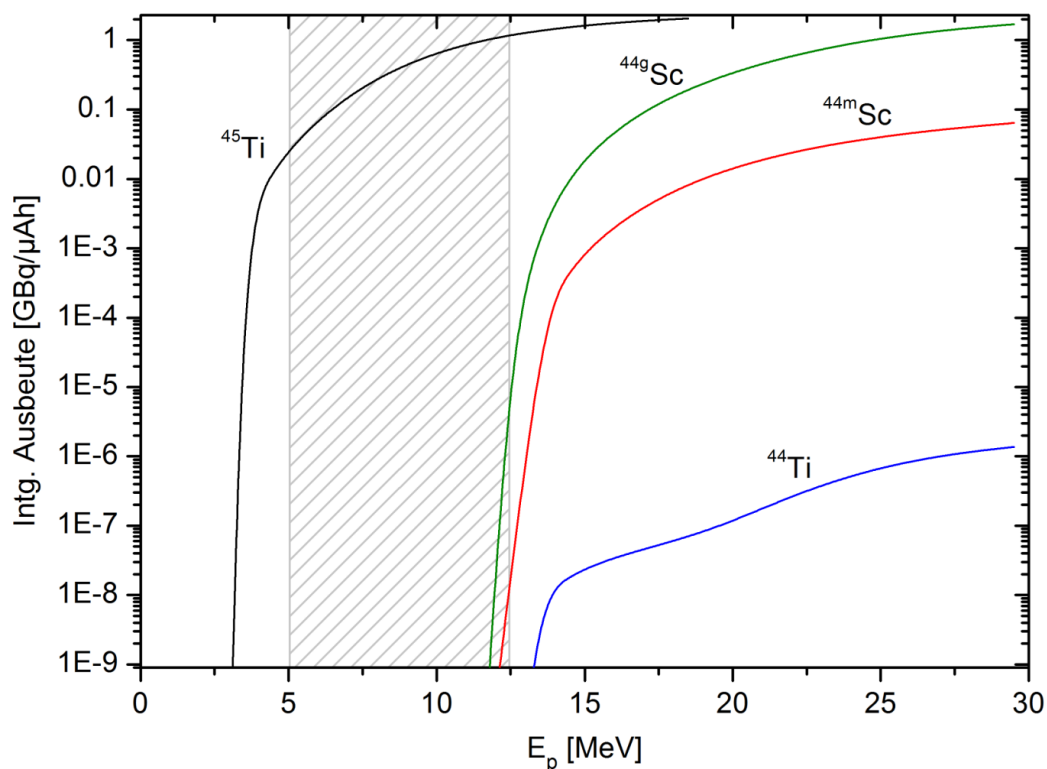


**Abbildung 34:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Sc}(p,p2n)^{44g}\text{Sc}$  Kernreaktion im Vergleich mit Literaturdaten. \* modifiziert [Qaim et al. 2014].

## 4.4 Produktion von $^{44}\text{Ti}$ und $^{45}\text{Ti}$ über protoneninduzierte Kernreaktionen

Basierend auf den in dieser Arbeit ermittelten Anregungsfunktionen können die idealen Energiebereiche zu Produktion von  $^{45}\text{Ti}$  und  $^{44}\text{Ti}$  über protoneninduzierte Kernreaktionen an  $^{45}\text{Sc}$  identifiziert werden. Hierfür wurden die integrierten Ausbeuten bestimmt und grafisch in Abbildung 35 aufgetragen. Alle Werte gelten für metallisches Scandium als Targetmaterial. Das langlebige  $^{44}\text{Ti}$  kann ungeachtet möglicher Nebenreaktionen produziert werden, wobei sich eine kumulierte Bestrahlung auf Grund der langen Halbwertszeit des Zielnuklids anbietet, da der Zerfall sämtlicher Kontaminationen abgewartet werden kann. Bei einer Produktionsleistung von 560 MBq  $^{44}\text{Ti}$ , wie von Daraban et al. (2009) als hinreichend für einen Generator definiert, werden mehr als 3 TBq  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  mitproduziert.

Bei einer Abklingzeit von 15 Halbwertszeiten des  $^{44\text{m}}\text{Sc}$ , also 36 Tage, reduziert sich dieser Betrag auf ca. 10 MBq, während noch 559,4 MBq  $^{44}\text{Ti}$  vorhanden sind. Allerdings beträgt die Produktionszeit nach den Ergebnissen dieser Arbeit 39,3 Tage reiner Strahlzeit bei 1 mA/s Strahlstrom.



**Abbildung 35:** Integrierte Ausbeuten der Produktion von  $^{45}\text{Ti}$ ,  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  über  $^{45}\text{Sc}(\text{p},\text{x})$ -Kernreaktionen.

Bei durchschnittlich vier Stunden pro Tag wären somit 236 Tage Strahlzeit nötig, um die angestrebte Aktivitätsmenge zu erzeugen.

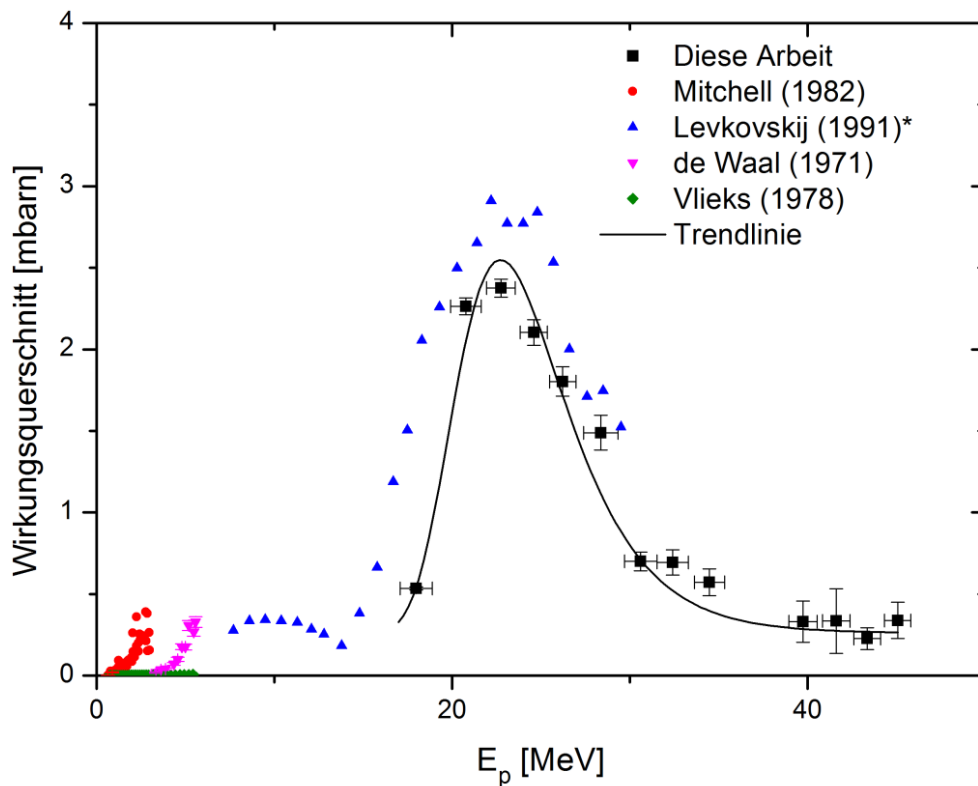
Für das kurzlebige Isotop  $^{45}\text{Ti}$  stellt sich die Lage anders dar. Besonders bei Hochflussbestrahlungen über den gesamten Energiebereich der Anregungsfunktion würden signifikante Verunreinigungen von  $^{44}\text{Ti}$  entstehen, die chemisch nicht abgetrennt werden könnten. Als idealer Produktionsbereich bietet sich das Energiefenster 12,5 bis 5 MeV an. Auf diese Weise werden  $1,15 \text{ GBq}/\mu\text{Ah}$   $^{45}\text{Ti}$  erhalten, während gleichzeitig unterhalb der Schwellenenergie von 12,6 MeV für die  $^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti}$ -Kernreaktion kein  $^{44}\text{Ti}$  gebildet wird, vergleiche Abbildung 35. Sollte die experimentelle Schwelle unter der oberen Grenze des Produktionsbereichs liegen, etwa auf Grund von Schwankungen der maximalen Energie, könnte eine versehentliche Produktion bedingt durch die lange Halbwertszeit und den geringen Wirkungsquerschnitt als nicht messbar vernachlässigt werden.

### 4.5 Untersuchungen zu Produktion von $^{43}\text{Sc}$ und $^{44\text{m+g}}\text{Sc}$

Wie in Kapitel 1.6.2 erwähnt, sind die neutronenarmen Radioisotope des Scandiums potentielle Diagnosenuklide für die Bildgebung mittels PET. Die Isotope  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  verfügen sowohl über ähnliche Halbwertszeiten (3,89 bzw. 3,92 h) als auch maximale Positronenenergien (1,2 bzw. 1,5 MeV) und Emissions-Wahrscheinlichkeiten (88,1% bzw. 94,3%). Das  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  tritt bei einer Produktion am Teilchenbeschleuniger immer gemeinsam mit seinem Kernisomer  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  auf, dessen Halbwertszeit mit 58,6 h deutlich länger ist und welches zu 98,8% in den Grundzustand zerfällt. Da dieser Isomerenübergang eine zusätzliche Strahlenbelastung während der PET-Diagnostik bedeuten würde, ist neben der Auswahl des idealen Energiebereichs auch die Kenntnis des Isomerenverhältnisses für eine mögliche Produktion relevant. Zu diesem Zweck wurde die  $^{44\text{g}}\text{Sc}$ -Produktion in Abhängigkeit des Reaktionskanals untersucht, nämlich durch Bestrahlung von natürlichem Calcium mit Protonen, Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen, sowie durch die  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha,x)$ -Kernreaktionen.

#### 4.5.1 Protoneninduzierte Kernreaktionen an $^{\text{nat}}\text{Ca}$

Für die Untersuchung der protoneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Calcium wurde der Energiebereich von 45 bis 17 MeV betrachtet. Die Wirkungsquerschnitte für die Zielnuklide sind in Tabelle 23 aufgeführt. Um die experimentellen Daten mit den aus der Literatur bekannten Werten [de Waal et al. 1971, Vlieks et al. 1978, Mitchell et al. 1982, Levkovskij 1991, Michel et al. 1997] zu vergleichen, wurden sie in Abbildung 36, bzw. Abbildung 37 und Abbildung 38 graphisch dargestellt. Da bis auf die Ergebnisse der Arbeitsgruppe Michel et al. keine Daten bezogen auf Calcium im natürlichen Isotopenverhältnis vorliegen, wurden die Literaturwerte mit dem entsprechenden Faktor umgerechnet. Die Aktivität des  $^{44\text{m}+9}\text{Sc}$  wurde mit Hilfe von Formel (44) bestimmt. Für die Ermittlung der Aktivität von  $^{43}\text{Sc}$  musste zuerst die  $^{43}\text{K}$ -Aktivität berechnet werden. Dieses entsteht ebenfalls bei der Bestrahlung von natürlichem Calcium mit Protonen und zerfällt wie  $^{43}\text{Sc}$  in angeregte Zustände des  $^{43}\text{Ca}$ , was zum Teil übereinstimmende  $\gamma$ -Linien bedeutet.



**Abbildung 36:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten. \*modifiziert [Qaim et al. 2014].

## Ergebnisse und Diskussion

Der genaue Betrag der  $^{43}\text{Sc}$ -Aktivität kann mit Formel (45) berechnet werden.

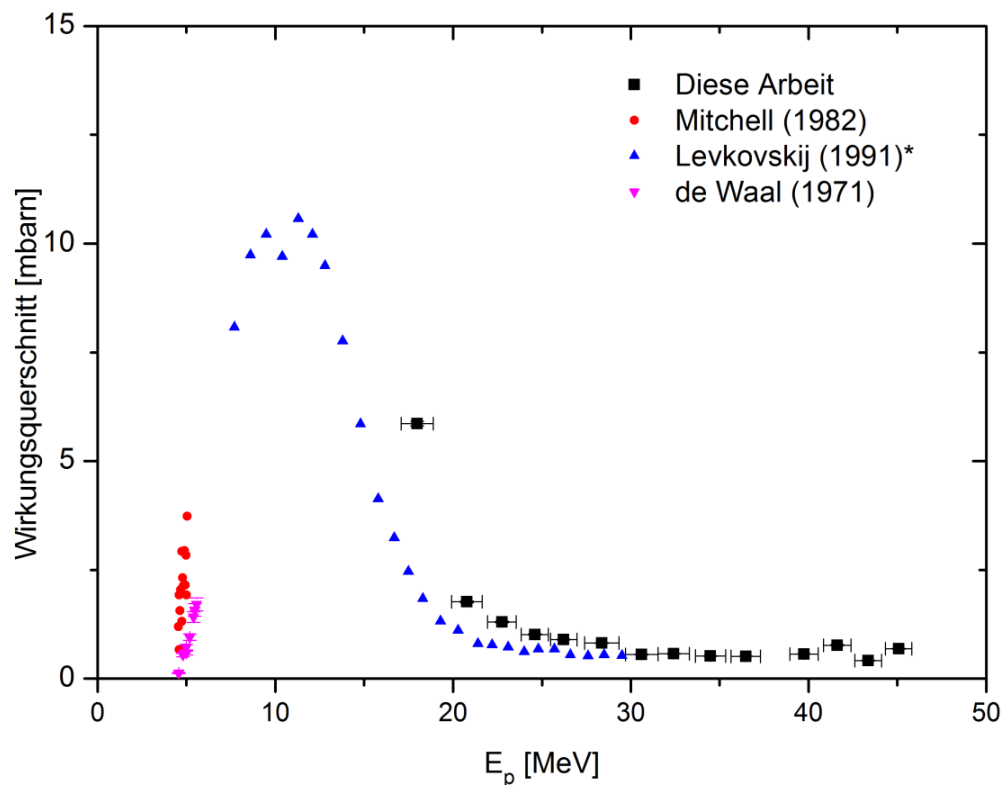
$$A_{^{43}\text{Sc}}(t) = \frac{\frac{C_{372,8}(t)}{\varepsilon} - A_{^{43}\text{K}}(t) * I_{^{43}\text{K}}(372,8)}{I_{^{43}\text{Sc}}(372,8)} \quad (45)$$

$A_i(t)$ : Aktivität des Nuklids  $i$  zum Zeitpunkt  $t$ ;  $C_{372,8}(t)$ : Zählrate der  $\gamma$ -Linie bei 372,8 keV;  $\varepsilon$ : Effizienz des Detektors;  $I_i(372,8)$ : Intensität der  $\gamma$ -Linie bei 372,8 keV des Nuklids  $i$ ;  $i = ^{43}\text{Sc}, ^{43}\text{K}$ .

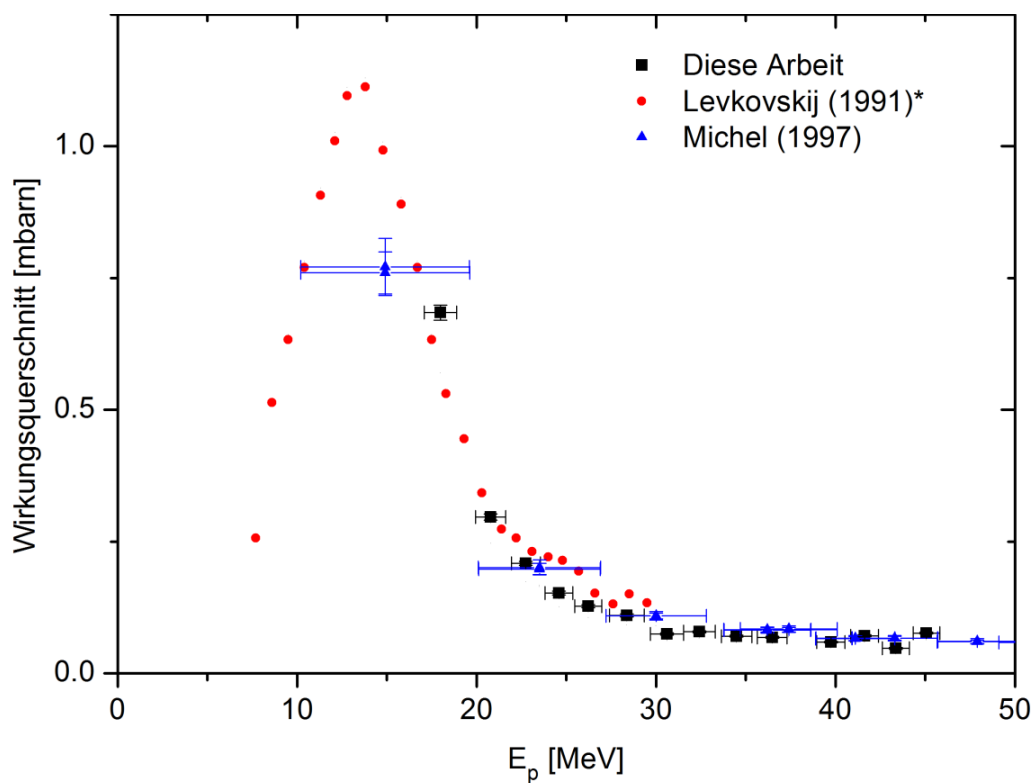
Bei der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion fällt auf, dass der Verlauf der Anregungsfunktion im Trend sowohl von den experimentellen Werten dieser Arbeit als auch von den Daten von Levkovskij wiedergegeben wird, letztere aber im Maximum bei 21 MeV um etwa 0,5 mbarn höher liegen. Außerdem ist eine Energieverschiebung der Werte von Levkovskij hin zu niedrigeren Energien zu bemerken.

**Tabelle 23:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{43,44\text{m}+g}\text{Sc}$  Kernreaktionen.

Protonen- energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]		
	$^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{43}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{44g}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ca}(px)^{44m}\text{Sc}$
$18,0 \pm 0,9$	$0,51 \pm 0,02$	$5,60 \pm 0,06$	$0,68 \pm 0,01$
$20,8 \pm 0,8$	$2,13 \pm 0,04$	$1,76 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$
$22,7 \pm 0,8$	$2,21 \pm 0,11$	$1,30 \pm 0,02$	$0,21 \pm <0,01$
$24,6 \pm 0,8$	$2,00 \pm 0,13$	$1,02 \pm 0,01$	$0,15 \pm <0,01$
$26,2 \pm 0,7$	$1,72 \pm 0,09$	$0,90 \pm 0,01$	$0,13 \pm <0,01$
$28,4 \pm 1,0$	$1,43 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,01$	$0,11 \pm <0,01$
$30,6 \pm 0,9$	$0,87 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,01$	$0,07 \pm <0,01$
$32,4 \pm 0,9$	$0,66 \pm 0,07$	$0,57 \pm 0,01$	$0,08 \pm <0,01$
$34,5 \pm 0,9$	$0,53 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	$0,07 \pm <0,01$
$36,5 \pm 0,8$	$0,46 \pm <0,01$	$0,52 \pm <0,01$	$0,07 \pm <0,01$
$39,7 \pm 0,8$	$0,31 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,01$	$0,06 \pm <0,01$
$41,6 \pm 0,8$	$0,31 \pm 0,06$	$0,77 \pm 0,01$	$0,07 \pm <0,01$
$43,4 \pm 0,8$	$0,21 \pm 0,03$	$0,41 \pm <0,01$	$0,05 \pm <0,01$
$45,1 \pm 0,8$	$0,32 \pm 0,03$	$0,69 \pm <0,01$	$0,08 \pm <0,01$



**Abbildung 37:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{44\text{g}}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten. \*modifiziert [Qaim et al. 2014] .



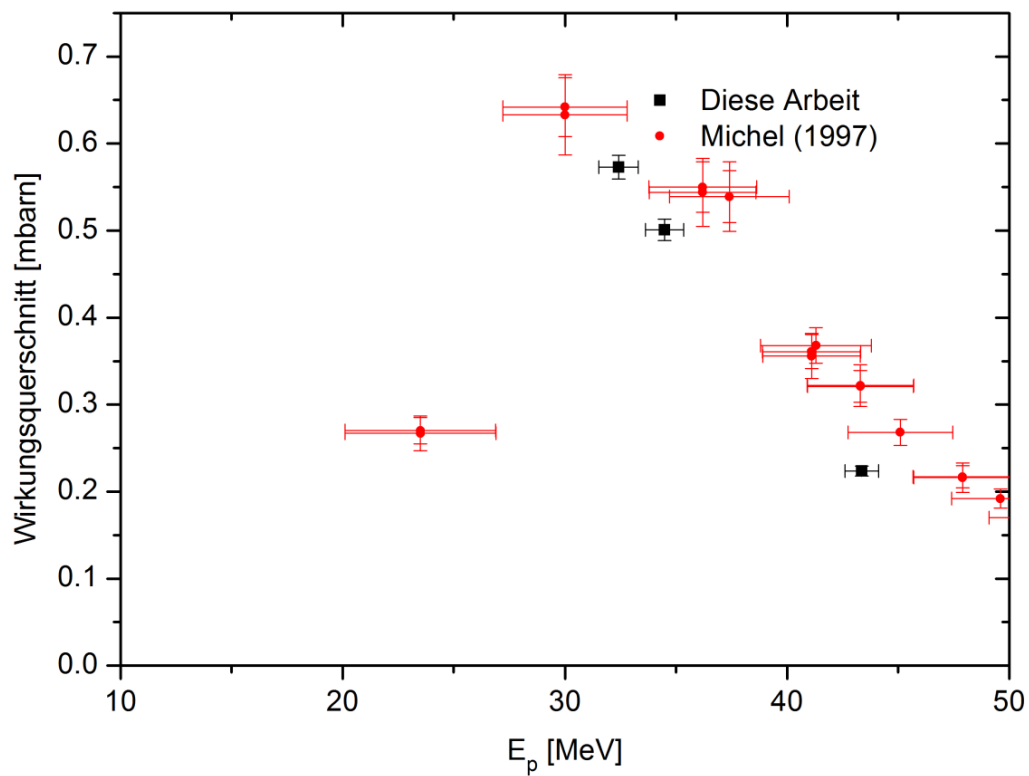
**Abbildung 38:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(p,x)^{44\text{m}}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten. \* modifiziert [Qaim et al. 2014].

Da die experimentellen Details der Arbeiten von Levkovskij jedoch weitestgehend unbekannt sind, ist der Grund für diese Abweichung ungeklärt.

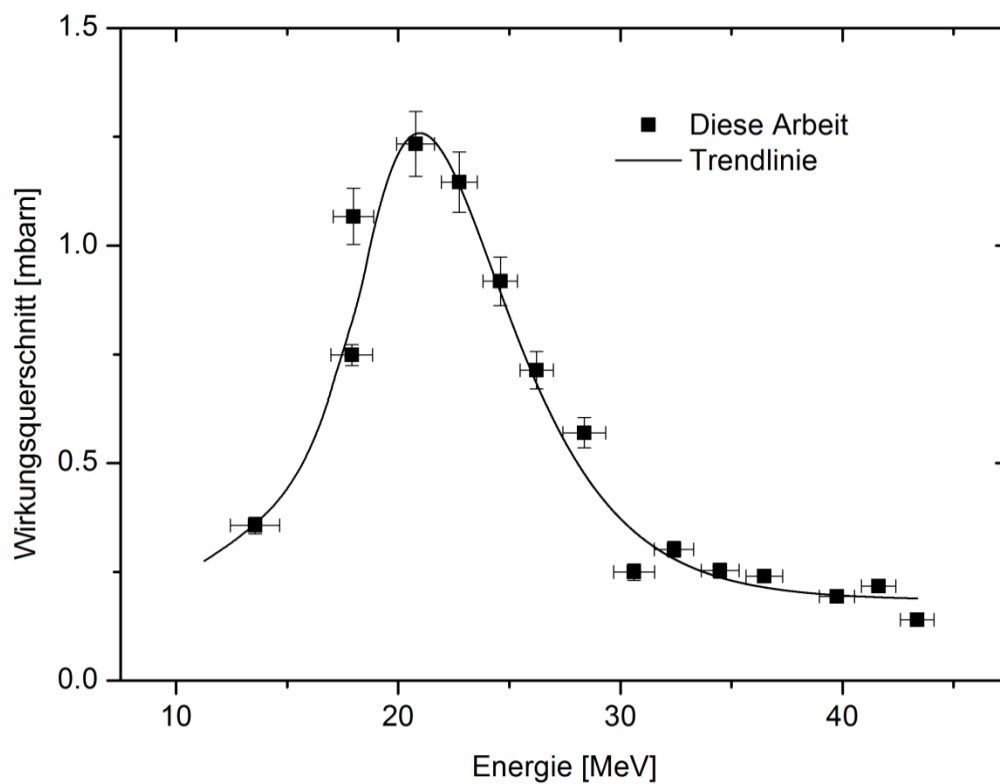
Bei den Reaktionen zu  $^{44m}\text{Sc}$  ist die Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit mit den modifizierten Daten von Levkovskij sehr gut. Die Werte von Michel et al. unterstützen im Rahmen ihrer großen Unsicherheit den Gesamttrend. Für die Bildung von  $^{44g}\text{Sc}$  zeigt sich erneut eine leichte Energieverschiebung der Daten von Levkovskij zu kleineren Energien. Zur vollständigen Betrachtung der protoneninduzierten Kernreaktionen mit natürlichem Calcium gehören auch die isotonen und nichtisotonen Nebenprodukte. Letztere lassen sich prinzipiell über eine chemische Abtrennung entfernen, Isotope hingegen nicht. Die experimentellen Wirkungsquerschnitte der Bildung von  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Sc}$ , die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde, sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

**Tabelle 24:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{46,47,48}\text{Sc}$  Kernreaktionen.

Protonen- Energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]		
	$^{nat}\text{Ca}(p,x)^{46}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca}(p,x)^{47}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca}(p,x)^{48}\text{Sc}$
$11,8 \pm 1,5$	--	--	$0,87 \pm 0,09$
$13,6 \pm 1,1$	--	$0,36 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,05$
$18,0 \pm 0,9$	--	$1,07 \pm 0,07$	$0,26 \pm 0,02$
$20,8 \pm 0,8$	--	$1,23 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,01$
$22,7 \pm 0,8$	--	$1,15 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,01$
$24,6 \pm 0,8$	--	$0,92 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,01$
$26,2 \pm 0,7$	--	$0,71 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$
$28,4 \pm 1,0$	--	$0,57 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,01$
$30,6 \pm 0,9$	--	$0,25 \pm 0,02$	$0,05 \pm <0,01$
$32,4 \pm 0,9$	$0,57 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$	$0,07 \pm <0,01$
$34,5 \pm 0,9$	$0,50 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$0,06 \pm <0,01$
$36,5 \pm 0,8$	--	$0,24 \pm 0,02$	$0,06 \pm <0,01$
$39,7 \pm 0,8$	--	$0,19 \pm 0,01$	$0,06 \pm <0,01$
$41,6 \pm 0,8$	--	$0,22 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
$43,4 \pm 0,8$	$0,22 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	$0,05 \pm <0,01$
$45,1 \pm 0,8$	--	$0,25 \pm 0,02$	$0,07 \pm <0,01$

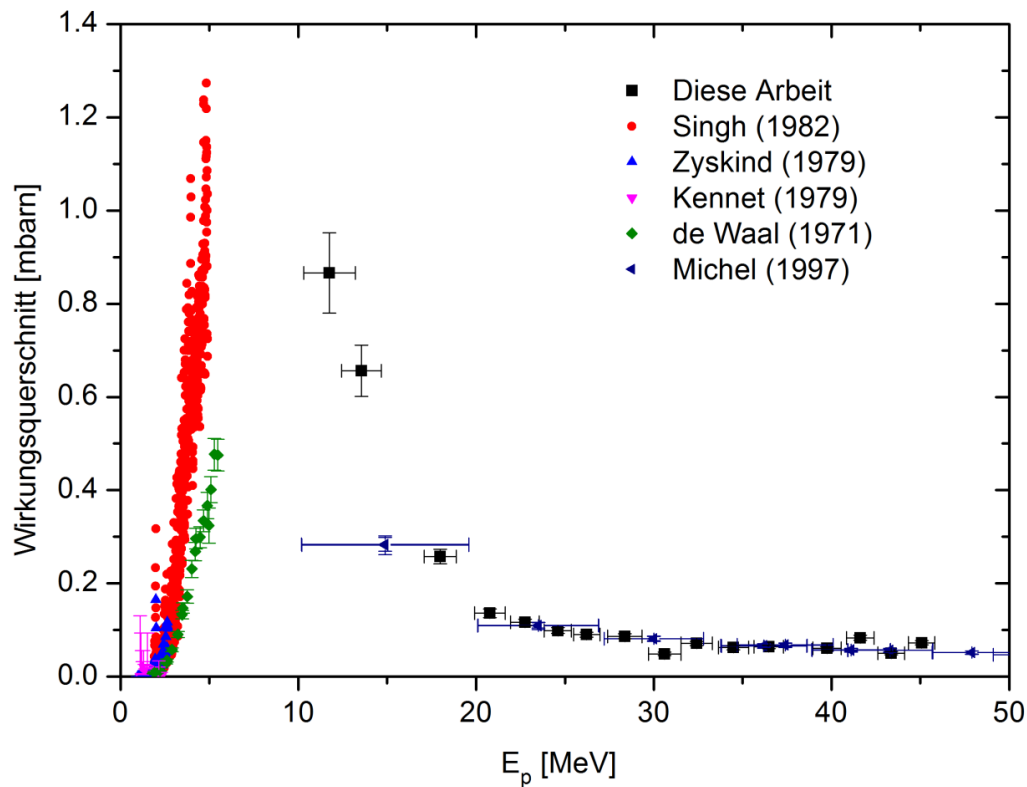


**Abbildung 39:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{46}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.



**Abbildung 40:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{47}\text{Sc}$  Kernreaktionen.





**Abbildung 41:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{48}\text{Sc}$  Kernreaktionen.

Die hier ermittelten Werte für  $^{46}\text{Sc}$  stimmen sehr gut mit den bestehenden Literaturdaten in Abbildung 39 überein.

Die Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{47}\text{Sc}$  Kernreaktion sind im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt worden (siehe Abbildung 40). Hierbei handelt es sich mit der  $^{48}\text{Ca}(p,2n)^{47}\text{Sc}$  Kernreaktion um den einzig möglichen Reaktionspfad zur Bildung des  $^{47}\text{Sc}$ , was der Lage des Maximums bei ca. 20 MeV entspricht. Da  $^{47}\text{Sc}$  als potentielles Therapienuklid gilt, böte es sich an, nachfolgende Studien mit angereichertem Targetmaterial durchzuführen.

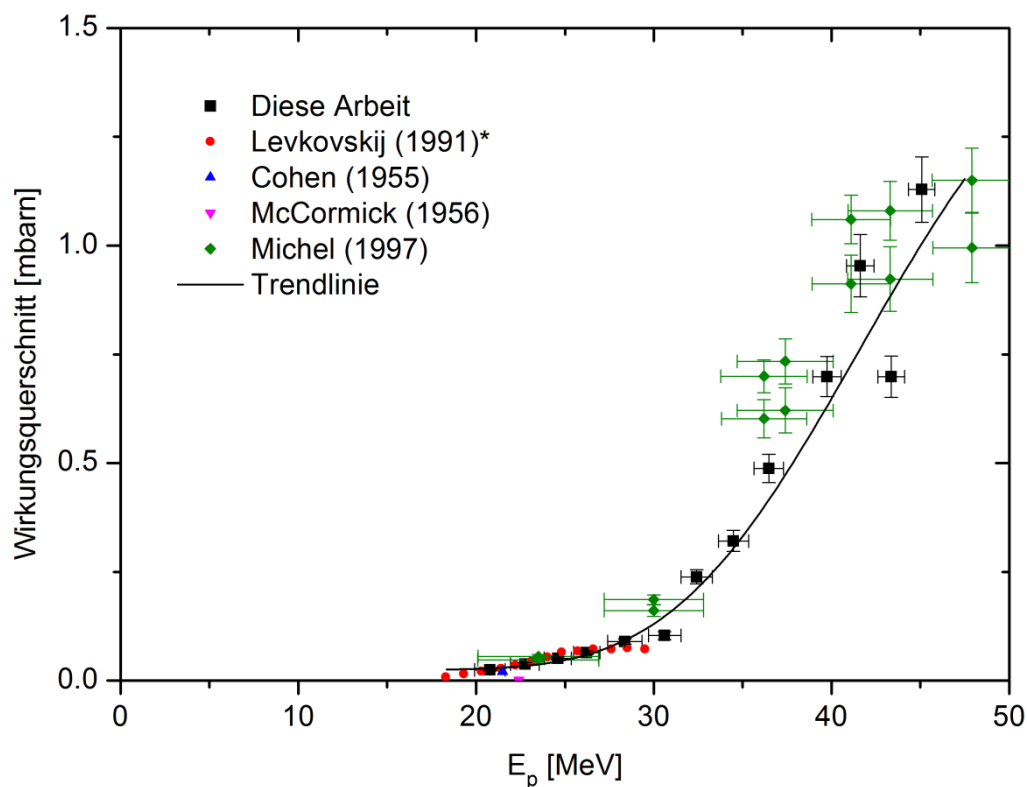
Ausgehend von den hier ermittelten Daten für die natürliche Isotopenzusammensetzung kann für einen theoretischen Anreicherungsgrad von 100% von Wirkungsquerschnitten bis zu 665 mbarn ausgegangen werden.

Die vorherrschende Kernreaktion zur Bildung von  $^{48}\text{Sc}$  ist die  $^{48}\text{Ca}(p,n)^{48}\text{Sc}$  Kernreaktion. Unter Berücksichtigung der bestehenden Literaturdaten ist das Maximum bei etwa 7-10 MeV zu lokalisieren, siehe Abbildung 41. Weiterführende Studien sind zu empfehlen, um die genaue Höhe und Ort des Maximums zu bestimmen.

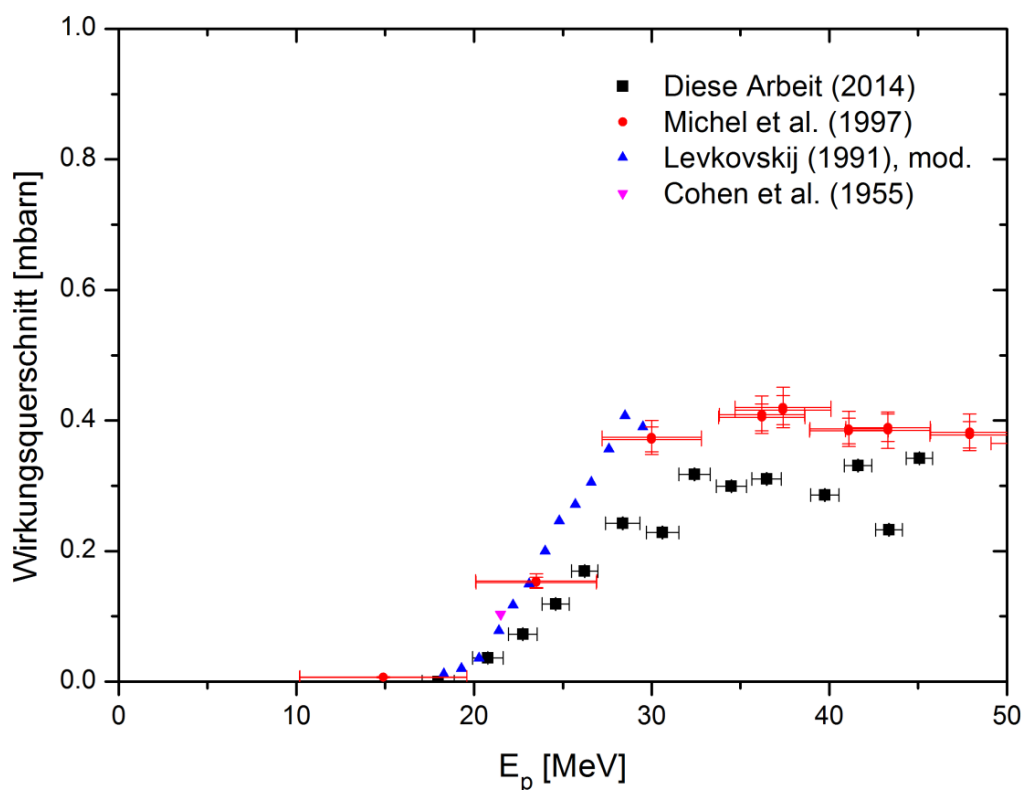
An nicht-isotopen durch die  $^{nat}\text{Ca}(p,x)$ -Kernreaktionen gebildeten Nebenprodukten wurden hauptsächlich die längerlebigen Kaliumisotope  $^{42}\text{K}$  ( $T_{1/2}$ : 12,4 h) und  $^{43}\text{K}$  ( $T_{1/2}$ : 22,3 h) detektiert. Weitere möglicherweise gebildete Kaliumisotope haben noch kürzere Halbwertszeiten und konnten im Rahmen des verwendeten experimentellen Aufbaus nicht nachgewiesen werden. Das Produkt einer möglichen  $^{48}\text{Ca}(p,pn)^{47}\text{Ca}$  Kernreaktion wurde nicht beobachtet. Die in Tabelle 25 aufgeführten Werten wurden in Abbildung 42 und Abbildung 43 graphisch dargestellt und mit vorhandener Literatur verglichen. Im Fall der Bildung von  $^{43}\text{K}$  besteht eine gute Übereinstimmung zwischen allen Literaturwerten [Cohen et al. 1955, McCormick et al. 1956, Levkovskij 1991, Michel et al. 1997] und den in dieser Arbeit erstellten Datenpunkten. Für die  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{42}\text{K}$  Kernreaktion ist hingegen erkennbar, dass lediglich die Werte von Michel et al. den Verlauf der Anregungsfunktion ebenfalls gut beschreiben. Die Werte von Levkovskij und Cohen et al sind für  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{43}\text{K}$ -Kernreaktion zu kleineren Energien verschoben, während der Gesamtverlauf zu steil erscheint.

**Tabelle 25:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der nicht-isotopen Nebenprodukte  $^{42}\text{K}$  und  $^{43}\text{K}$  bei  $^{nat}\text{Ca}(p,x)$ -Kernreaktionen.

Protonen- energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]	
	$^{nat}\text{Ca}(p,x)^{42}\text{K}$	$^{nat}\text{Ca}(p,x)^{43}\text{K}$
20,8 ± 0,8	0,02 ± <0,01	0,04 ± <0,01
22,7 ± 0,8	0,04 ± <0,01	0,07 ± 0,01
24,6 ± 0,8	0,05 ± <0,01	0,12 ± 0,01
26,2 ± 0,7	0,06 ± <0,01	0,17 ± 0,01
28,4 ± 1,0	0,09 ± 0,01	0,24 ± 0,02
30,6 ± 0,9	0,10 ± 0,01	0,23 ± 0,02
32,4 ± 0,9	0,24 ± 0,02	0,32 ± 0,02
34,5 ± 0,9	0,32 ± 0,02	0,30 ± 0,02
36,5 ± 0,8	0,49 ± 0,03	0,31 ± 0,02
39,7 ± 0,8	0,70 ± 0,05	0,29 ± 0,02
41,6 ± 0,8	0,95 ± 0,07	0,33 ± 0,02
43,4 ± 0,8	0,70 ± 0,05	0,23 ± 0,01
45,1 ± 0,8	1,13 ± 0,08	0,34 ± 0,02



**Abbildung 42:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{42}\text{K}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten. \*modifiziert [Qaim et al. 2014].



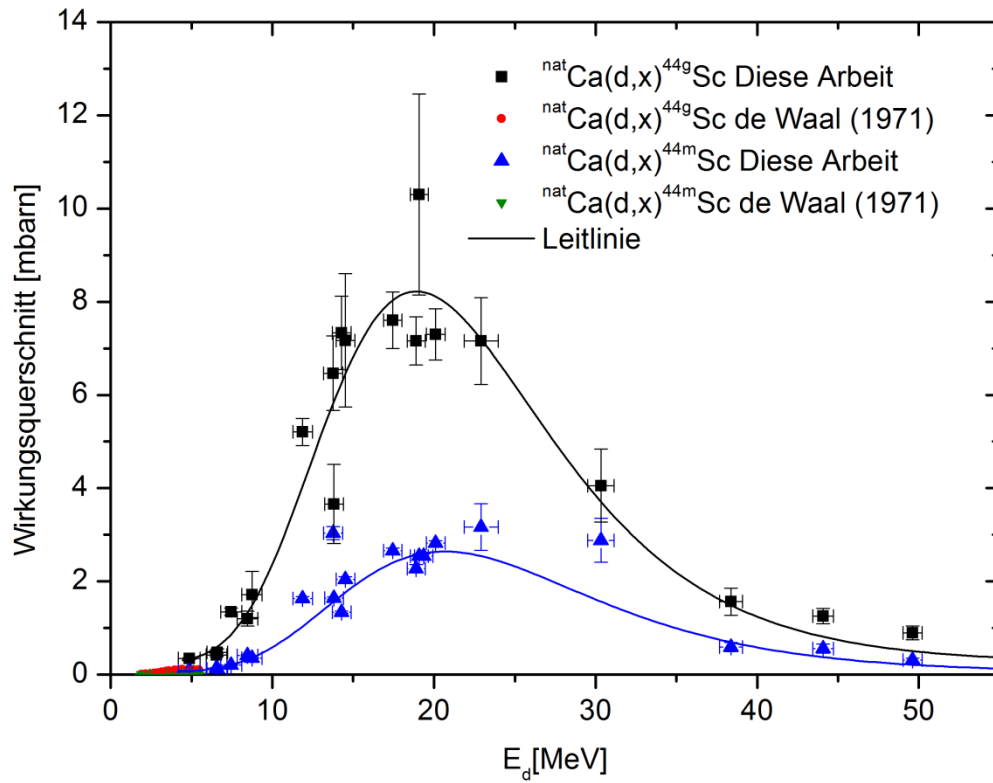
**Abbildung 43:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(p,x)^{43}\text{K}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten. \*modifiziert [Qaim et al. 2014].

### 4.5.2 Deuteroneninduzierte Kernreaktionen an $^{nat}\text{Ca}$

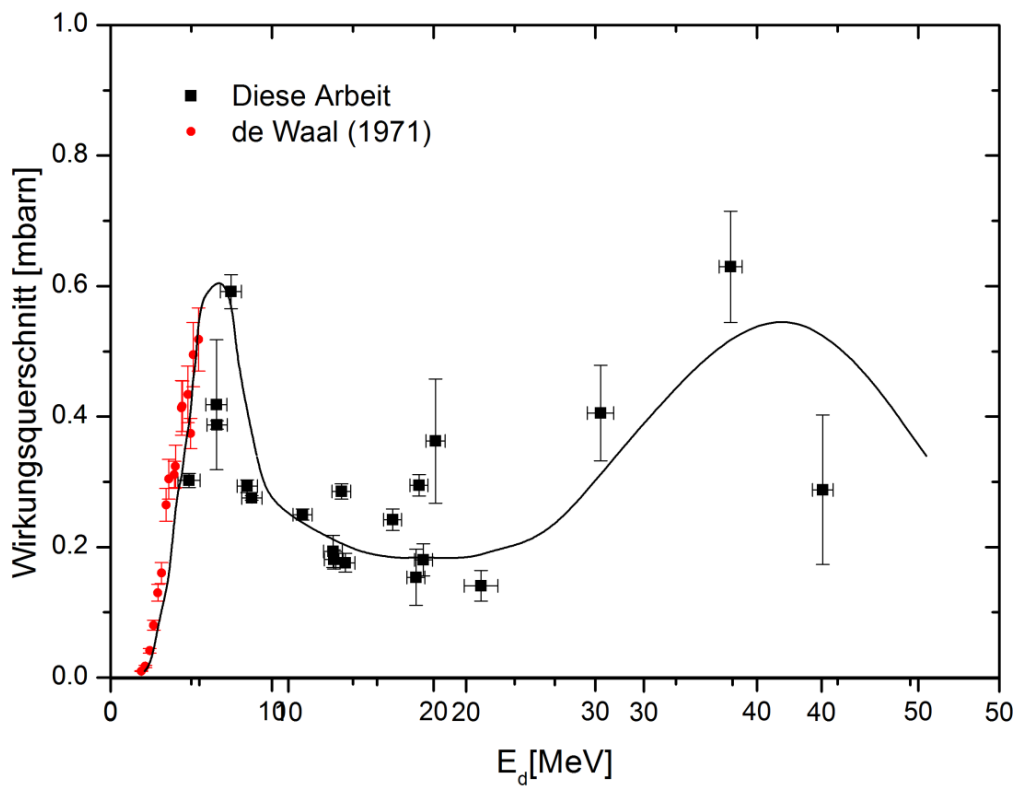
Die Kernreaktionen von Deuteronen an natürlichem Calcium waren von Interesse, weil keinerlei nuklidspezifische experimentellen Wirkungsquerschnitte für Reaktionen mit Projektilenergien  $> 5,5$  MeV bekannt waren. Aus diesem Grund wurden die  $^{nat}\text{Ca(d,x)}$ -Kernreaktionen im Energiebereich 3 - 55 MeV untersucht.

**Tabelle 26:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca(d,x)}^{43,44m+g}\text{Sc}$  Kernreaktionen.

Deuteronen- energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]		
	$^{nat}\text{Ca(d,x)}^{43}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca(d,x)}^{44g}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca(d,x)}^{44m}\text{Sc}$
$4,9 \pm 0,7$	$0,30 \pm 0,011$	$0,35 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,004$
$6,5 \pm 0,6$	$0,42 \pm 0,010$	$0,42 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,008$
$6,6 \pm 0,6$	$0,39 \pm 0,007$	$0,48 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,004$
$7,4 \pm 0,6$	$0,59 \pm 0,026$	$1,35 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,011$
$8,5 \pm 0,6$	$0,29 \pm 0,010$	$1,20 \pm 0,16$	$0,41 \pm 0,011$
$8,7 \pm 0,6$	$0,28 \pm 0,003$	$1,72 \pm 0,49$	$0,35 \pm 0,004$
$11,9 \pm 0,6$	$0,25 \pm 0,008$	$5,21 \pm 0,29$	$1,64 \pm 0,034$
$13,8 \pm 0,6$	$0,45 \pm 0,052$	$6,47 \pm 0,80$	$3,03 \pm 0,140$
$13,8 \pm 0,6$	$0,18 \pm 0,015$	$3,66 \pm 0,85$	$1,64 \pm 0,021$
$14,3 \pm 0,6$	$0,29 \pm 0,012$	$7,34 \pm 0,79$	$1,34 \pm 0,024$
$14,5 \pm 0,6$	$0,18 \pm 0,015$	$7,17 \pm 1,43$	$2,05 \pm 0,055$
$17,5 \pm 0,6$	$0,24 \pm 0,016$	$7,60 \pm 0,61$	$2,66 \pm 0,059$
$18,9 \pm 0,6$	$0,15 \pm 0,043$	$7,16 \pm 0,52$	$2,27 \pm 0,089$
$19,1 \pm 0,6$	$0,29 \pm 0,016$	$10,30 \pm 2,16$	$2,54 \pm 0,044$
$19,4 \pm 0,6$	$0,18 \pm 0,025$	-	$2,54 \pm 0,046$
$20,1 \pm 0,6$	$0,36 \pm 0,095$	$7,30 \pm 0,55$	$2,82 \pm 0,056$
$22,9 \pm 1,0$	-	$7,16 \pm 0,93$	$3,17 \pm 0,50$
$30,3 \pm 0,8$	$0,20 \pm 0,032$	$4,06 \pm 0,78$	$2,88 \pm 0,47$
$38,4 \pm 0,7$	$0,32 \pm 0,043$	$1,57 \pm 0,29$	$0,59 \pm 0,098$
$44,1 \pm 0,6$	$0,16 \pm 0,038$	$1,26 \pm 0,17$	$0,56 \pm 0,096$
$49,6 \pm 0,6$	$0,25 \pm 0,154$	$0,90 \pm 0,15$	$0,31 \pm 0,044$



**Abbildung 44:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte für die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.



**Abbildung 45:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte für die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{43}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

Die bestehenden Literaturwerte [de Waal et al. 1971] wurden mit angereichertem Targetmaterial bestimmt und daher zur Vergleichbarkeit mit einer natürlichen Isotopenzusammensetzung umgerechnet. Die erzeugten Aktivitäten von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  wurden nach den Formeln (44) bzw. (45) aus den experimentellen Daten berechnet. Die davon abgeleiteten Werte für die Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 26 aufgeführt. In der grafischen Darstellung wurden diese Werte gemeinsam mit den vorhandenen Literaturdaten aufgetragen (siehe Abbildung 44 und Abbildung 45). Bei der Bildung von  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  wird bei etwa 20 MeV ein Maximum von ca. 8 mbarn beobachtet, das vermutlich durch den Anteil der  $^{44}\text{Ca}(\text{d},2\text{n})^{44}\text{Sc}$  Kernreaktion verursacht wird.

Für den Verlauf der Wirkungsquerschnitte des Isomerenpaares wurde mit Hilfe des Programms Origin8.5 passende Funktionen gefunden. Im Fall von  $^{43}\text{Sc}$  ist die gesamte Bildung an natürlichem Calcium sehr gering. Der Verlauf der Wirkungsquerschnitte (siehe Abbildung 45) impliziert den Anteil mehrerer Reaktionskanäle. Unter Berücksichtigung der Werte von de Waal et al. und den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten lässt sich bei etwa 7 MeV das Maximum der  $^{42}\text{Ca}(\text{d},\text{n})^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion mit etwa 0,6 mbarn feststellen.

Bei etwa 20 MeV wäre das Maximum der  $^{43}\text{Ca}(\text{d},2\text{n})^{43}\text{Sc}$  zu erwarten, welches aber auf Grund des geringen Isotopenanteils von  $^{43}\text{Ca}$  (0,135%) nicht in den Daten des natürlichen Materials zu erkennen ist. Für Energien von 25 - 40 MeV kann das Maximum der  $^{44}\text{Ca}(\text{d},3\text{n})^{43}\text{Sc}$ -Kernreaktion vermutet werden, was durch die Ergebnisse dieser Arbeit gestützt wird. Der Isotopenanteil von  $^{43}\text{Ca}$  in natürlichem Material ist allerdings nur etwa ein Fünftel des  $^{42}\text{Ca}$ , bzw. weniger als ein Zehntel des  $^{44}\text{Ca}$ , was den Anteil der  $^{43}\text{Ca}(\text{d},2\text{n})^{43}\text{Sc}$ -Reaktion entsprechend mindert.

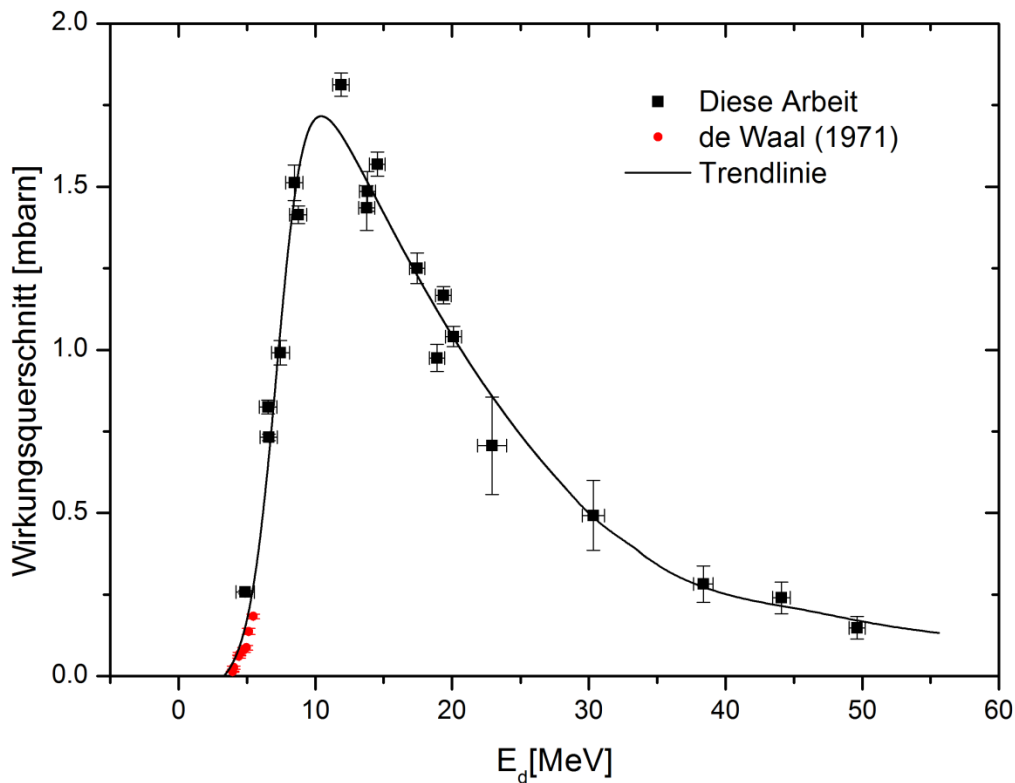
Für die Bildung von isotopen bzw. nicht-isotopen Nebenprodukten bei deutroneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Calcium ist die Literaturdatenlage noch unvollständiger als im Fall der gewünschten Produkte  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$ . Die Gruppe de Waal et al. publizierte einige Werte über die  $^{48}\text{Ca}(\text{d},2\text{n})^{48}\text{Sc}$  Kernreaktion [de Waal et al. 1971]. Für die Bildung von  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{43}\text{K}$  über  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})$ -Kernreaktionen sind die in Tabelle 27 aufgeführten Werte die erstmals veröffentlichten Wirkungsquerschnitte.

Aus der graphischen Auftragung der experimentellen Werte in Abbildung 46 ist zu erkennen, dass bei der Bildung von  $^{48}\text{Sc}$  die  $^{48}\text{Ca}(\text{d},2\text{n})^{48}\text{Sc}$  Kernreaktion der

bestimmende Kernprozess ist. De Waal et al. konnten die Reaktion jedoch nur nahe der Schwelle beschreiben. Das Maximum der Anregungsfunktion bei etwa 12 MeV beträgt ca. 1,75 mbarn. Auf einen Anreicherungsgrad von 100% hochgerechnet würde dies einem Wert von 935 mbarn entsprechen. Aus den anderen im natürlichen Calcium auftretenden Isotopen ist  $^{48}\text{Sc}$  somit nicht über Bestrahlung mit Deuteronen erreichbar.

**Tabelle 27:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{46,47,48}\text{Sc}$ ,  $^{43}\text{K}$  Kernreaktionen.

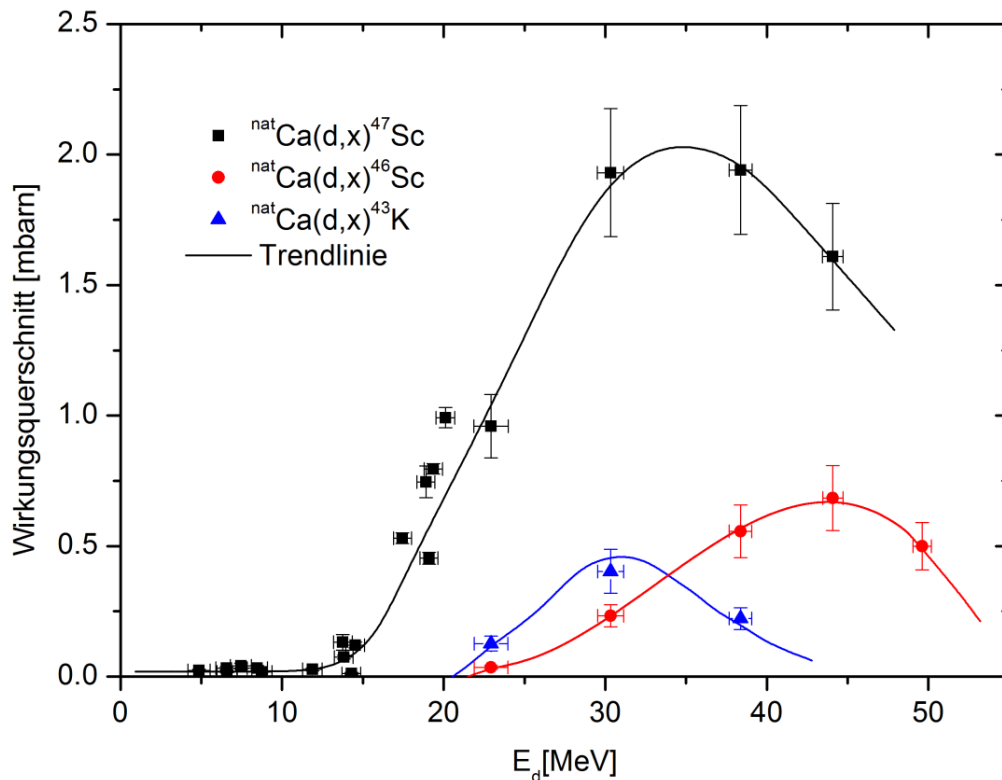
Deuteronen- energie [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]			
	$^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{46}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{47}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{48}\text{Sc}$	$^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})^{43}\text{K}$
4,9 ± 0,7	-	0,02 ± <0,01	0.26 ± 0,01	-
6,5 ± 0,6	-	0,03 ± 0,01	0.82 ± 0,02	-
6,6 ± 0,6	-	0,02 ± <0,01	0.73 ± 0,01	-
7,4 ± 0,6	-	0,04 ± 0,01	0.99 ± 0,04	-
8,5 ± 0,6	-	0,03 ± 0,01	1.51 ± 0,05	-
8,7 ± 0,6	-	0,02 ± <0,01	1.41 ± 0,03	-
11,9 ± 0,6	-	0,03 ± 0,01	1.81 ± 0,04	-
13,8 ± 0,6	-	0,13 ± 0,03	1.43 ± 0,07	-
13,8 ± 0,6	-	0,07 ± 0,01	1.49 ± 0,06	-
14,3 ± 0,6	-	0,01 ± <0,01	-	-
14,5 ± 0,6	-	0,12 ± 0,01	1.57 ± 0,04	-
17,5 ± 0,6	-	0,53 ± 0,02	1.25 ± 0,05	-
18,9 ± 0,6	-	0,75 ± 0,06	0.98 ± 0,04	-
19,1 ± 0,6	-	0,45 ± 0,02	-	-
19,4 ± 0,6	-	0,80 ± 0,02	1.17 ± 0,03	-
20,1 ± 0,6	-	0,99 ± 0,04	1.04 ± 0,03	-
22,9 ± 1,0	1,04 ± 0,01	0,96 ± 0,12	0.71 ± 0,15	0.13 ± 0,03
30,3 ± 0,8	0,80 ± 0,04	1,93 ± 0,25	0.49 ± 0,10	0.40 ± 0,08
38,4 ± 0,7	0,70 ± 0,10	1,94 ± 0,25	0.28 ± 0,06	0.22 ± 0,04
44,1 ± 0,6	0,62 ± 0,12	1,61 ± 0,20	0.24 ± 0,05	-
49,6 ± 0,6	0,57 ± 0,09	-	0.15 ± 0,04	-



**Abbildung 46:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(d,x)^{48}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

Für den Verlauf der anderen isotopen Nebenprodukte lässt sich ebenfalls jeweils ein klares Maximum feststellen wie in Abbildung 47 verdeutlicht ist. Das Hauptmaximum der Wirkungsquerschnitte für die Kernreaktion zum  $^{47}\text{Sc}$  liegt bei etwa 35 MeV und beträgt ca. 2 mbarn. In diesem Energiebereich ist vermutlich die  $^{48}\text{Ca}(d,3n)^{47}\text{Sc}$  Kernreaktion der bestimmende Reaktionskanal. Auf einen theoretischen Anreicherungsgrad von 100 % hochgerechnet wären Wirkungsquerschnitte von über 1 barn zu erwarten. Ein angedeutetes kleineres Maximum bei 7 MeV mit 0,1 mbarn könnte durch den Anteil der  $^{46}\text{Ca}(d,n)^{47}\text{Sc}$  Kernreaktion hervorgerufen sein. Bei der Bildung von  $^{46}\text{Sc}$  zeigt sich ein Maximum der Wirkungsquerschnitte mit 0,75 mbarn bei etwa 44 MeV. In diesem Energiebereich erscheint es wahrscheinlich, dass es der Anteil der  $^{48}\text{Ca}(d,4n)^{46}\text{Sc}$ -Kernreaktion ist, da (d,n)-, (d,2n)- und (d,3n)-Kernreaktionen üblicherweise Maxima bei geringeren Energien zeigen. Eine genauere Aussage über die Kernreaktion zum  $^{43}\text{K}$  ist insofern möglich, als der Messpunkt bei 22,9 MeV Projektilenergie mit 0,13 mbarn gut zu dem Schwellenwert von 22 MeV für die  $^{48}\text{Ca}(d,\alpha 3n)^{43}\text{K}$  Kernreaktion passt [Pritychenko und Sonzogni 2012].





**Abbildung 47:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(d,x)^{46,47}\text{Sc}$ ,  $^{43}\text{K}$  Kernreaktionen.

#### 4.5.3 Mit $\alpha$ -Teilchen-induzierte Reaktionen an $^{nat}\text{Ca}$

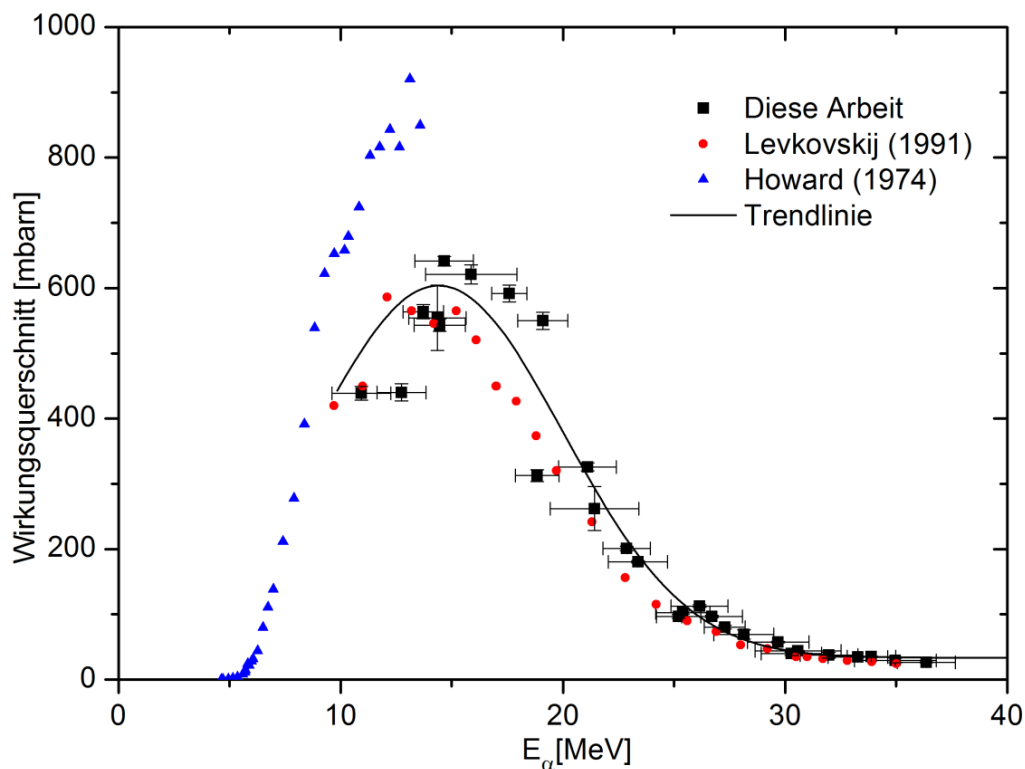
Zuvor veröffentlichte Arbeiten zur Produktion von  $^{43}\text{Sc}$  mit  $\alpha$ -Teilchen an  $^{40}\text{Ca}$  deuten auf ein großes Potential für die mögliche Herstellung dieses Nuklids hin. Allerdings weisen die Daten [Howard et al. 1974, Levkovskij 1991] ein unklares Bild vom Ort und der Höhe des Maximums der Kernreaktion auf. Unter Verwendung von Calcium natürlicher Isotopenzusammensetzung als Target wurde der Energiebereich zwischen 36 und 10 MeV untersucht, um den genauen Ort des Maximums der Anregungsfunktion zu finden und die Wirkungsquerschnitte für die Bildung isotoper Nebenprodukte aufzuklären. Es existierten bislang keine Daten für natürliches Calcium. Die vorhandenen Literaturwerte gelten für angereichertes Material und wurden auf natürliches Isotopenverhältnisse umgerechnet. Die Aktivitäten von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44g}\text{Sc}$  zum Ende der Bestrahlung wurden mit Hilfe der Formeln (45) bzw. (44) berechnet. Die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte für  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44m+g}\text{Sc}$  sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

**Tabelle 28:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{43, 44m+g}\text{Sc}$  Kernreaktionen.

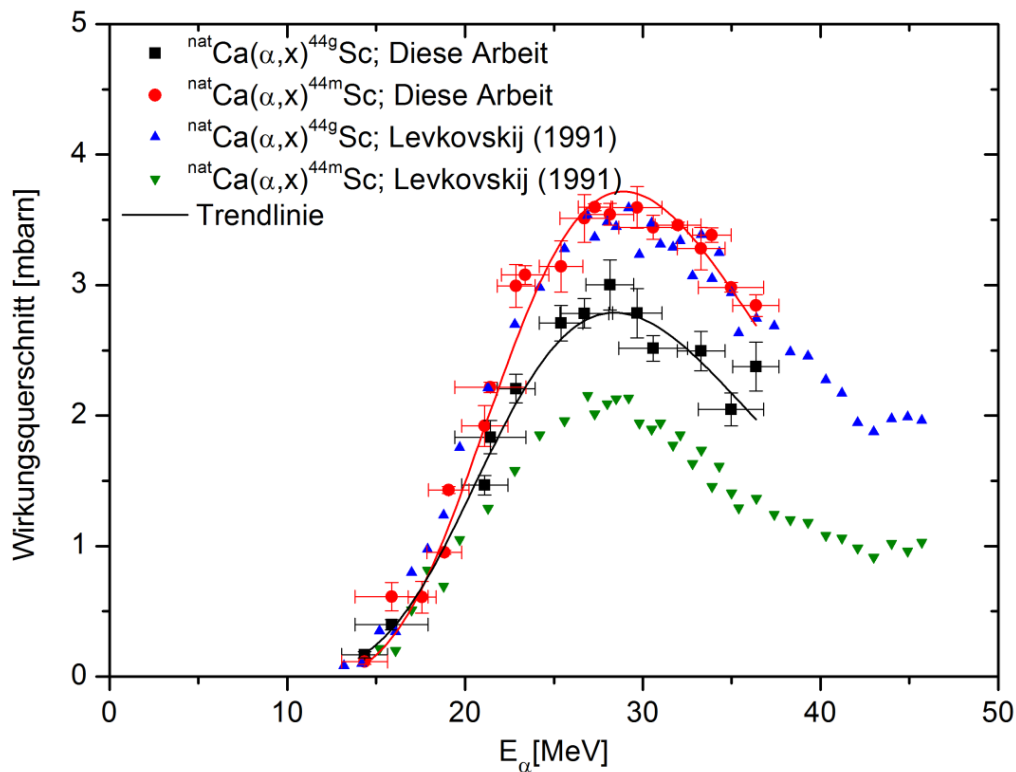
Energie der $\alpha$ - Teilchen [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]		
	$^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{44g}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{44m}\text{Sc}$
10,9 ± 1,3	447,3 ± 4,8	-	-
12,7 ± 1,1	542,8 ± 7,8	-	-
13,7 ± 0,9	563,9 ± 4,8	-	-
14,4 ± 1,3	554,5 ± 20,5	0,2 ± 0,02	-
14,5 ± 1,2	543,3 ± 4,4	-	0,1 ± 0,02
14,7 ± 1,3	596,2 ± 4,3	-	-
15,9 ± 2,1	621,0 ± 6,0	0,4 ± 0,04	0,6 ± 0,11
17,6 ± 0,8	591,8 ± 8,5	-	0,6 ± 0,12
18,8 ± 1,0	385,2 ± 5,5	-	1,0 ± 0,01
19,1 ± 1,1	560,6 ± 6,1	-	1,4 ± 0,03
21,1 ± 1,3	325,9 ± 3,4	1,5 ± 0,07	1,9 ± 0,16
21,4 ± 2,0	262,1 ± 14,3	1,8 ± 0,13	2,2 ± 0,04
22,9 ± 1,1	200,9 ± 2,1	2,2 ± 0,11	3,0 ± 0,16
23,4 ± 1,3	167,5 ± 0,9	-	3,1 ± 0,07
25,2 ± 1,0	119,1 ± 1,7	-	-
25,4 ± 1,2	102,4 ± 0,9	2,7 ± 0,14	3,1 ± 0,19
26,1 ± 1,3	112,6 ± 1,0	-	-
26,7 ± 1,4	96,6 ± 0,8	2,8 ± 0,11	3,5 ± 0,18
27,3 ± 0,9	81,9 ± 1,4	-	3,6 ± 0,03
28,1 ± 1,3	69,4 ± 3,3	3,0 ± 0,19	3,5 ± 0,08
29,7 ± 1,4	57,5 ± 0,7	2,8 ± 0,19	3,6 ± 0,16
30,3 ± 1,4	49,1 ± 1,8	-	-
30,6 ± 1,9	43,9 ± 0,4	2,5 ± 0,10	3,4 ± 0,09
32,0 ± 1,3	38,2 ± 3,0	-	3,5 ± 0,02
33,3 ± 1,3	34,7 ± 0,3	2,5 ± 0,15	3,3 ± 0,16
33,9 ± 1,1	32,9 ± 0,2	-	3,4 ± 0,06
35,0 ± 1,8	29,4 ± 1,5	2,0 ± 0,13	3,0 ± 0,04
36,4 ± 1,3	26,3 ± 0,3	2,4 ± 0,19	2,8 ± 0,08

Bei dem Vergleich der experimentellen Wirkungsquerschnitte für die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion mit Literaturdaten (siehe Abbildung 48) wird zum einen deutlich, dass eine große Übereinstimmung zu den Daten von Levkovskij besteht, wobei diese eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Energien zeigen.

Zum anderen fällt auf, dass die Werte von Howard et al. (1974) sowohl in der Höhe des Maximums als auch bei der Energie stark von den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit abweichen. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 29 aufgeführt sowie in Abbildung 50 und Abbildung 51 graphisch dargestellt und mit Literaturdaten verglichen. Die Ergebnisse für das Isomerenpaar  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  sind in Abbildung 49 im Vergleich zu den Daten von Levkovskij dargestellt. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung für den Verlauf der Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x)^{44\text{m}}\text{Sc}$  Kernreaktionen. Für den Grundzustand wurde qualitativ der gleiche Verlauf gefunden, jedoch liegen die hier ermittelten Daten um ca. 30% höher als in der Literatur [Levkovskij 1991]. Andere mögliche Nebenprodukte konnten nicht detektiert werden.



**Abbildung 48:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.



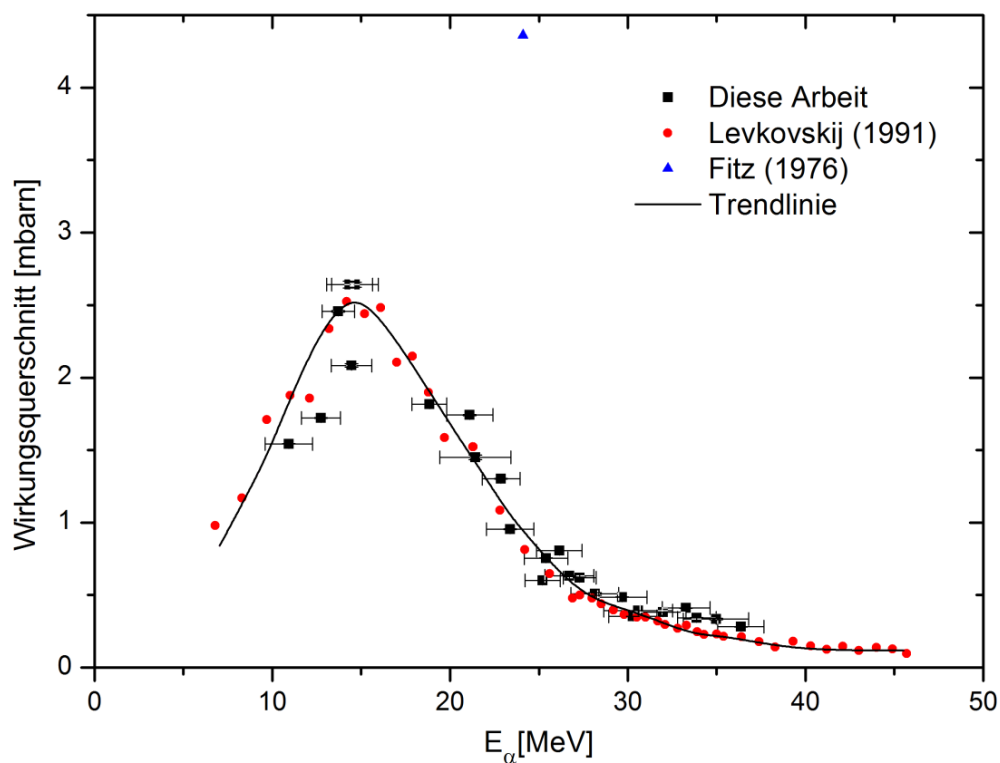
**Abbildung 49:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  ${}^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x){}^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

Mit Hilfe des Programms Origin8.5 wurde eine Funktion gefunden, die den experimentellen Verlauf der Wirkungsquerschnitte abbildet.

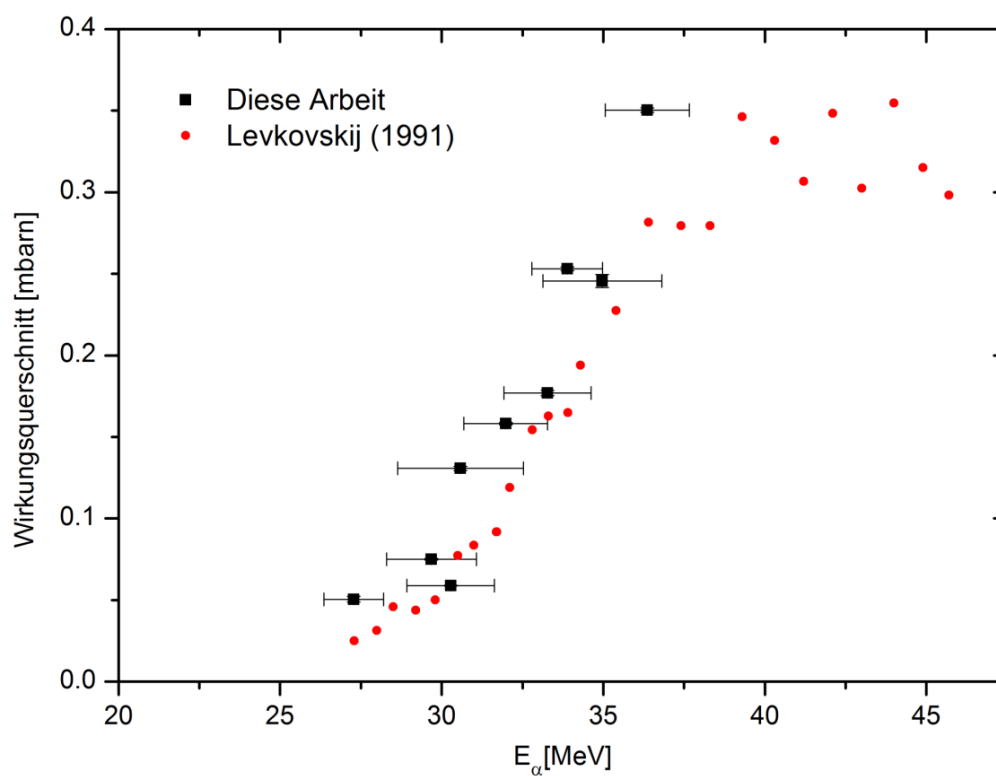
Im Rahmen dieses Experiments wurden darüber hinaus auch Wirkungsquerschnitte für die Bildung von  ${}^{43}\text{K}$  und  ${}^{47}\text{Sc}$  gemessen, siehe Abbildung 50 und Abbildung 51. Der einzelne Wert von Fitz et al. für die  ${}^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x){}^{47}\text{Sc}$  Kernreaktion kann ignoriert werden, die Übereinstimmung der Daten von Levkovskij ist hingegen sehr gut, wobei diese eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Energien aufweisen. Da die genauen experimentellen Parameter dieser Literaturwerte unbekannt und diese ohne Unsicherheiten angegeben sind, sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit als belastbarer einzuschätzen.

**Tabelle 29:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{47}\text{Sc}$ ,  $^{43}\text{K}$  Kernreaktionen.

Energie der $\alpha$ - Teilchen [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]	
	$^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{47}\text{Sc}$	$^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{K}$
10,9 ± 1,3	1,54 ± <0,01	-
12,7 ± 1,1	1,72 ± <0,01	-
13,7 ± 0,9	2,46 ± 0,01	-
14,4 ± 1,3	2,64 ± 0,02	-
14,5 ± 1,2	2,08 ± 0,01	-
14,7 ± 1,3	2,64 ± 0,02	-
15,9 ± 2,1	-	-
17,6 ± 0,8	-	-
18,8 ± 1,0	1,82 ± <0,01	-
19,1 ± 1,1	-	-
21,1 ± 1,3	1,74 ± <0,01	-
21,4 ± 2,0	1,45 ± 0,02	-
22,9 ± 1,1	1,30 ± <0,01	-
23,4 ± 1,3	0,95 ± <0,01	-
25,2 ± 1,0	0,60 ± <0,01	-
25,4 ± 1,2	0,75 ± <0,01	-
26,1 ± 1,3	0,81 ± <0,01	-
26,7 ± 1,4	0,63 ± <0,01	-
27,3 ± 0,9	0,62 ± <0,01	0,05 ± <0,01
28,1 ± 1,3	0,51 ± 0,01	-
29,7 ± 1,4	0,49 ± <0,01	0,07 ± <0,01
30,3 ± 1,4	0,35 ± <0,01	0,06 ± <0,01
30,6 ± 1,9	0,39 ± <0,01	0,13 ± <0,01
32,0 ± 1,3	0,38 ± <0,01	0,16 ± <0,01
33,3 ± 1,3	0,41 ± <0,01	0,18 ± <0,01
33,9 ± 1,1	0,34 ± <0,01	0,25 ± <0,01
35,0 ± 1,8	0,34 ± 0,01	0,25 ± <0,01
36,4 ± 1,3	0,28 ± <0,01	0,35 ± <0,01



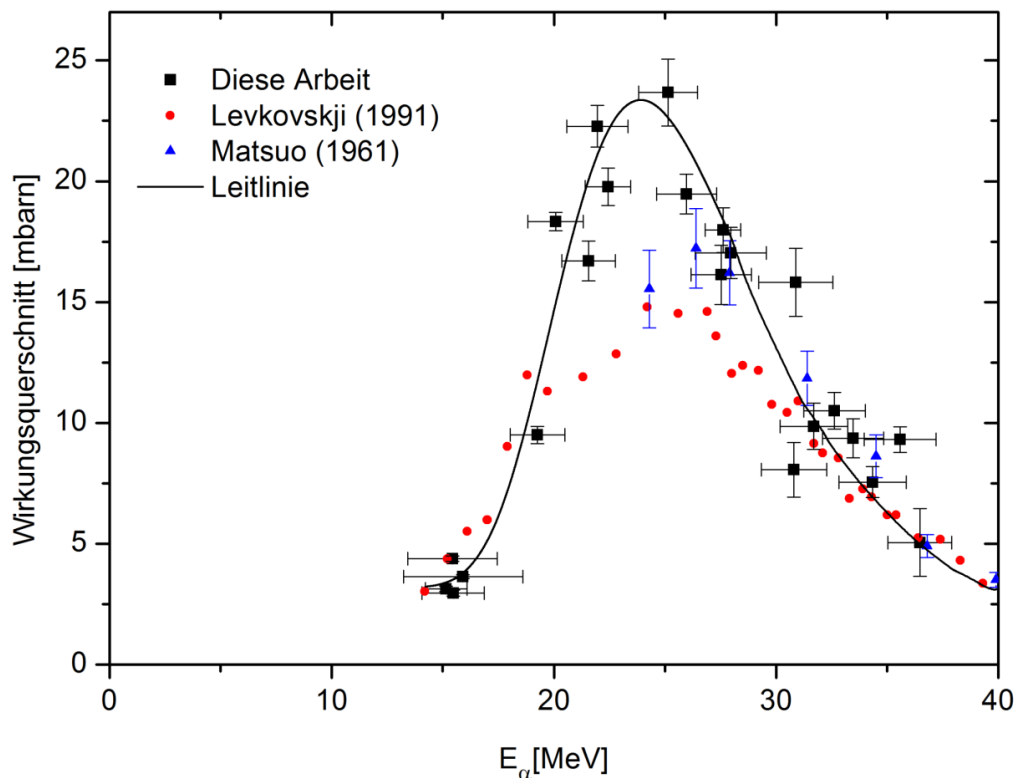
**Abbildung 50:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{47}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.



**Abbildung 51:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{K}$ -Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

#### 4.5.4 Mit $\alpha$ -Teilchen-induzierte Reaktionen an $^{\text{nat}}\text{K}$

Als alternatives Targetmaterial für die Produktion von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  wurde Kalium getestet. Bisher waren nur Daten der Wirkungsquerschnitte für  $\alpha$ -Teilchen induzierte Kernreaktionen mit angereicherten Kaliumisotopen bekannt. Für die Untersuchung der  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x)$ -Kernreaktionen wurde der Energiebereich von 36 bis 15 MeV gewählt. Die  $^{43}\text{Sc}$ - und  $^{44g}\text{Sc}$ -Aktivitäten wurden wie zuvor mit Hilfe der Formeln (45) bzw. (44) berechnet. Die Ergebnisse für die Kernreaktionen zu  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  sind in Tabelle 30 zusammengefasst und in Abbildung 52, Abbildung 54 bzw. Abbildung 53 graphisch dargestellt. Die vorhandenen Literaturdaten [Matsuo und Sugihara 1961, Riley et al. 1964, Keedy et al. 1966, Levkovskij 1991, Scott et al. 1991] wurden auf ein natürliches Isotopenverhältnis umgerechnet, da sie mit angereichertem  $^{41}\text{K}$  als Targetmaterial bestimmt wurden. Für den jeweiligen Verlauf der Wirkungsquerschnitte der Kernreaktionen zu den Zielnucliden wurde mit Hilfe des Programms Origin8.5 eine Trendlinie angepasst.



**Abbildung 52:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte für die  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$ -Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

Die in dieser Arbeit ermittelten Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}K(\alpha,x)^{43}Sc$  Kernreaktion weisen bei einer Energie von etwa 25 MeV ein Maximum von ca. 23 mbarn auf. Dieser Wert liegt deutlich höher als die Daten von Levkovskij, dessen Werte nur bis etwa 18 MeV mit den neuen Messungen übereinstimmen.

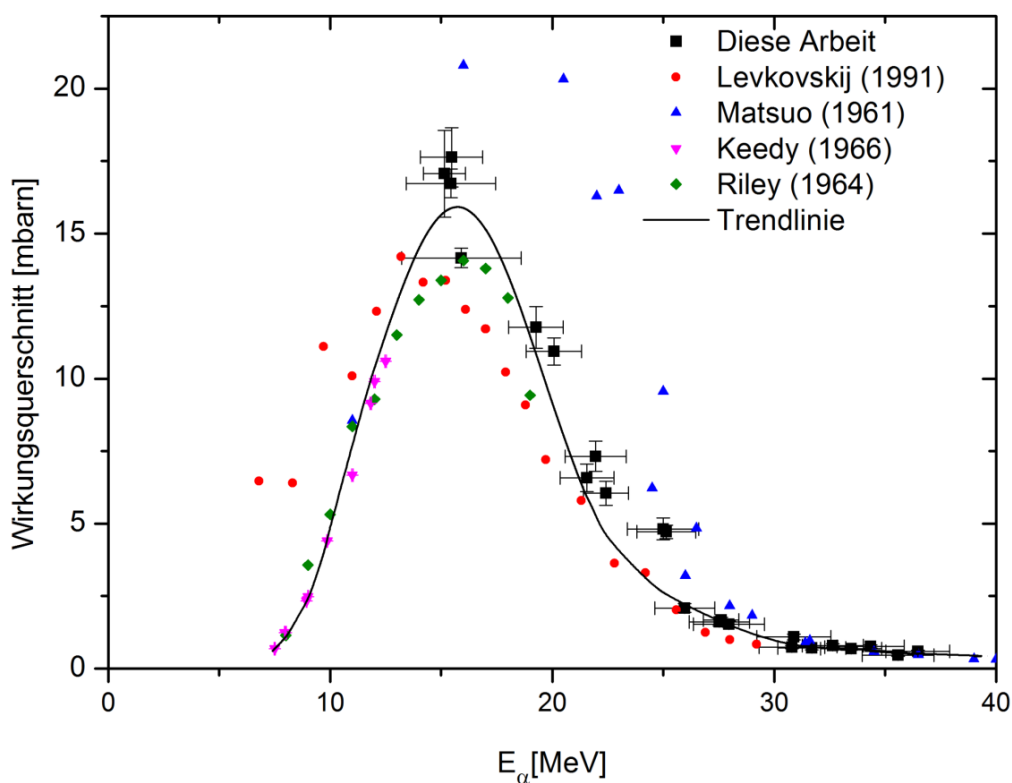
**Tabelle 30:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}K(\alpha,x)^{43,44m+g}Sc$  Kernreaktionen.

Energie der $\alpha$ - Teilchen [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]		
	$^{nat}K(\alpha,x)^{43}Sc$	$^{nat}K(\alpha,x)^{44g}Sc$	$^{nat}K(\alpha,x)^{44m}Sc$
15,2 ± 0,9	3,13 ± 0,11	18,47 ± 2,33	17,06 ± 1,50
15,4 ± 2,0	4,38 ± 0,11	22,26 ± 1,82	16,73 ± 0,49
15,5 ± 1,4	2,96 ± 0,13	23,53 ± 1,73	17,63 ± 1,02
15,9 ± 2,6	3,64 ± 0,08	17,67 ± 3,18	14,16 ± 0,34
19,3 ± 1,2	9,50 ± 0,36	9,57 ± 1,64	11,77 ± 0,72
20,1 ± 1,2	18,33 ± 0,38	8,84 ± 2,36	10,94 ± 0,46
21,6 ± 1,2	16,71 ± 0,82	4,41 ± 0,60	6,58 ± 0,48
22,0 ± 1,3	22,27 ± 0,86	5,04 ± 0,60	7,32 ± 0,52
22,4 ± 1,0	19,77 ± 0,78	3,84 ± 1,26	6,04 ± 0,42
25,0 ± 1,6	-	5,42 ± 1,10	4,82 ± 0,38
25,1 ± 1,3	23,67 ± 1,38	2,87 ± 0,93	4,71 ± 0,23
26,0 ± 1,4	19,47 ± 0,82	1,60 ± 0,22	2,09 ± 0,15
27,5 ± 1,4	16,13 ± 1,23	1,24 ± 0,16	1,61 ± 0,12
27,6 ± 0,8	17,98 ± 0,92	1,37 ± 0,29	1,68 ± 0,09
28,0 ± 1,6	17,04 ± 1,06	1,18 ± 0,24	1,53 ± 0,10
30,8 ± 1,5	8,06 ± 1,13	0,64 ± 0,14	0,74 ± 0,05
30,9 ± 1,7	15,82 ± 1,41	1,20 ± 0,39	1,09 ± 0,10
31,7 ± 1,5	9,86 ± 0,96	0,65 ± 0,24	0,72 ± 0,07
32,6 ± 1,4	10,5 ± 0,76	0,79 ± 0,30	0,80 ± 0,06
33,5 ± 1,4	9,36 ± 0,81	0,72 ± 0,14	0,69 ± 0,04
34,3 ± 1,5	7,55 ± 0,64	0,65 ± 0,20	0,77 ± 0,05
35,6 ± 1,6	9,31 ± 0,53	1,00 ± 0,21	0,47 ± 0,04
36,5 ± 1,4	5,05 ± 1,40	0,54 ± 0,15	0,59 ± 0,05

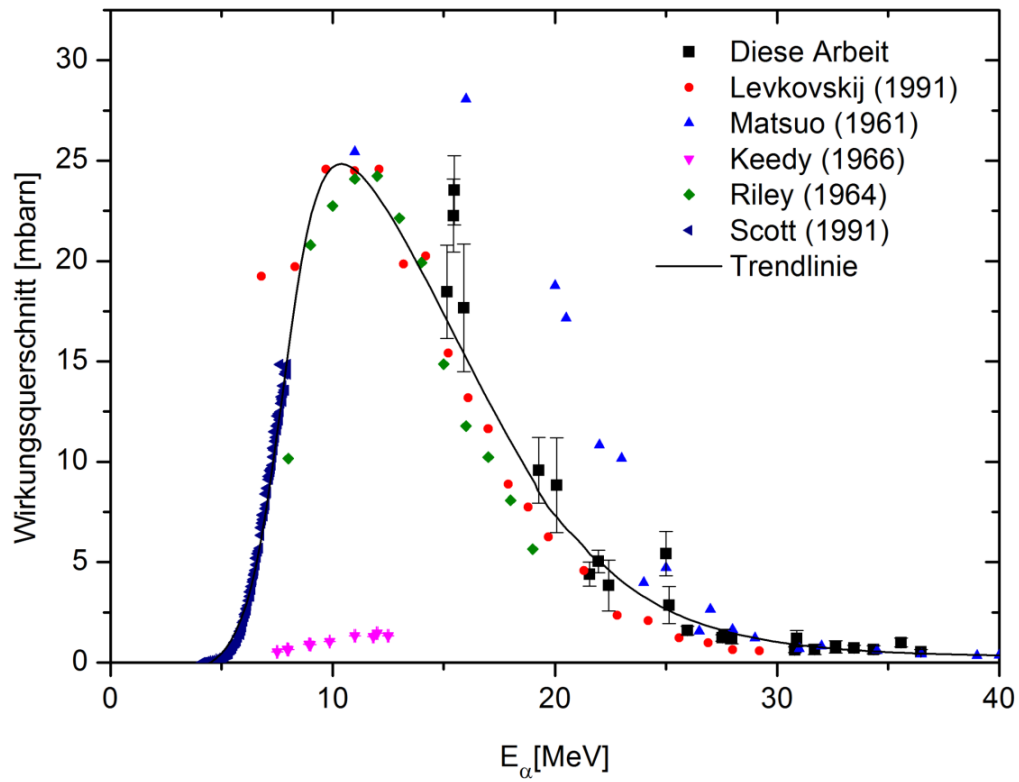


Darüber hinaus fällt im höheren Energiebereich der Kurve eine leichte Energieverschiebung auf. Die Daten von Matsuo et al. (1961) unterstützen die neuen Messungen dieser Arbeit mit Ausnahme eines einzelnen Datenpunktes bei 25 MeV (siehe Abbildung 52).

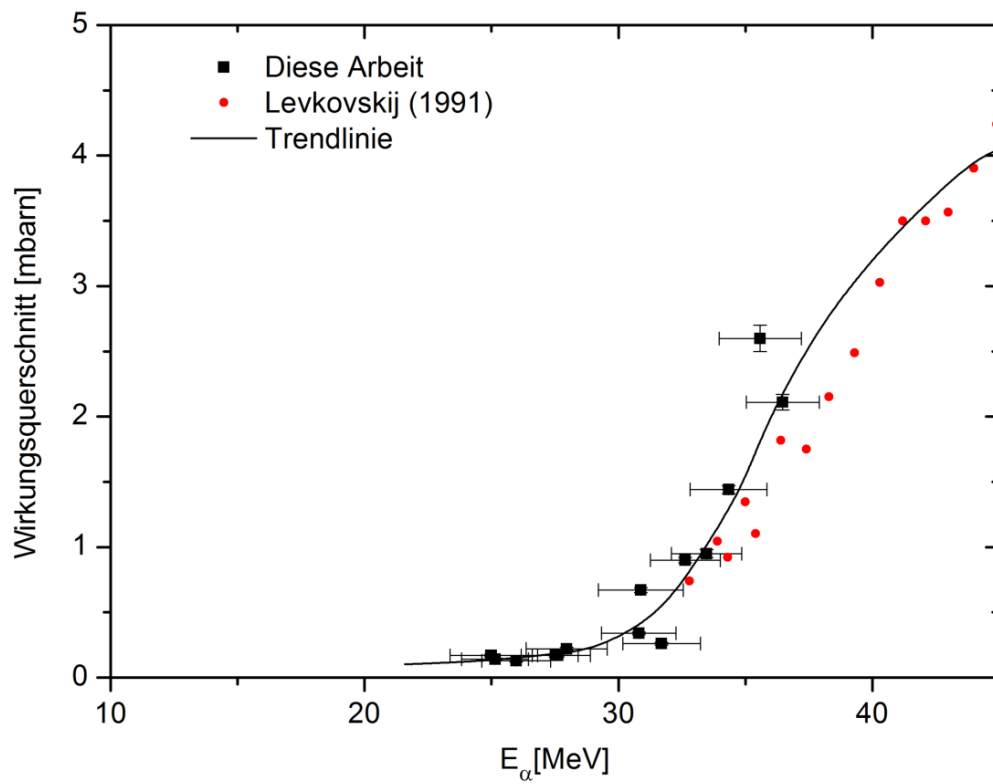
Für die Bildung von  $^{44m}\text{Sc}$  zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit in Übereinstimmung mit denen von Riley et al. (1964) ein einzelnes Maximum bei etwa 17 MeV und 16,5 mbarn. Die Werte von Levkovskij verlaufen flacher und zu niedrigeren Energien verschoben, während die von Matsuo und Sugihara., bis auf einen einzelnen Datenpunkt bei 12 MeV, deutlich zu hoch ausfallen [Matsuo und Sugihara 1961]. Die ansteigende Flanke der Anregungsfunktion ist in guter Übereinstimmung durch die Daten von Keedy et al. und Riley et al. beschrieben [Riley et al. 1964, Keedy et al. 1966], wodurch sich in Kombination mit den Ergebnisse dieser Arbeiten ein vollständiges Bild der Anregungsfunktion ergibt.



**Abbildung 53:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{K}(\alpha, x)^{44m}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.



**Abbildung 54:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  ${}^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x){}^{44\text{g}}\text{Sc}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.



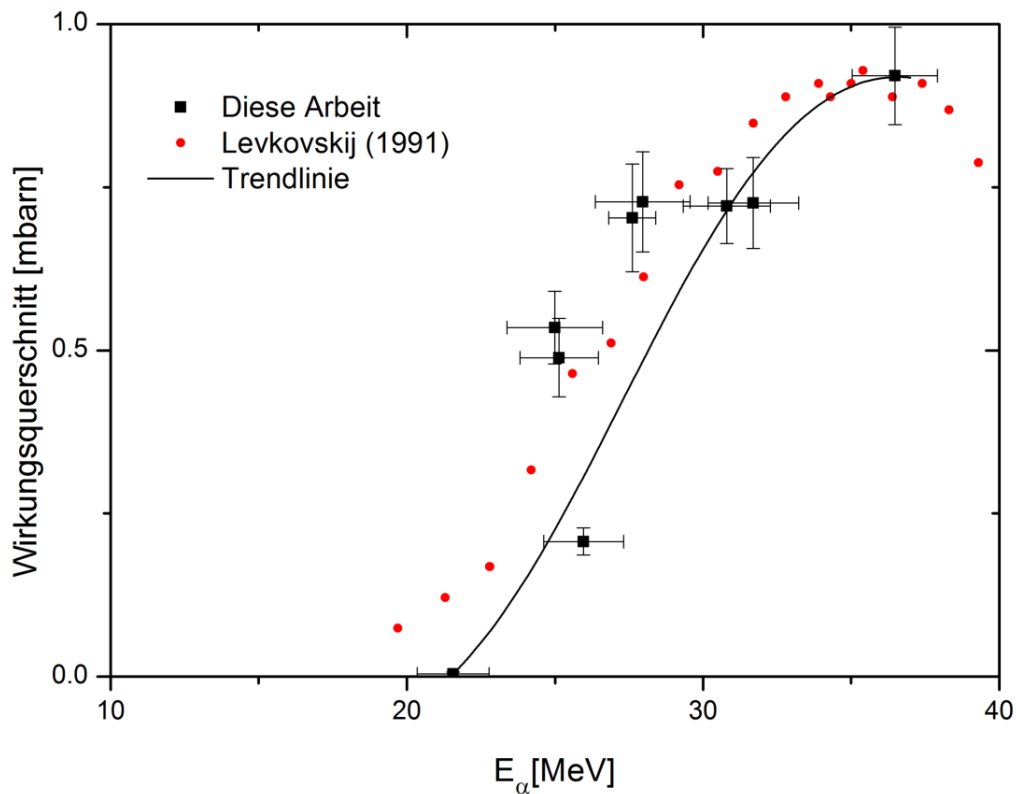
**Abbildung 55:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  ${}^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x){}^{42}\text{K}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

Ähnliches gilt für die Bildung von  $^{44g}\text{Sc}$ . Hier wird der ansteigende Bereich sehr gut von dem Datensatz von Scott et al. beschrieben, während die Ergebnisse von Keedy et al. komplett zu niedrig und zu flach im Verlauf ausfallen [Keedy et al. 1966, Scott et al. 1991]. Die Werte von Riley et al. stellen die Region des Maximums gut dar, fallen jedoch zu steil ab; gleiches gilt für die Daten von Levkovskij [Riley et al. 1964, Levkovskij 1991].

Bei der Bestrahlung von Kalium mit  $\alpha$ -Teilchen entstehen keine langlebigen Scandiumisotope, sondern es konnten nur  $^{42}\text{K}$  und  $^{43}\text{K}$  beobachtet werden, siehe Tabelle 31, Abbildung 55 und Abbildung 56. Die Werte für die Bildung von  $^{42}\text{K}$  und  $^{43}\text{K}$  über die  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x)$ -Kernreaktionen sind die ersten für Kalium natürlicher Isotopenzusammensetzung und werden gut ergänzt durch die bislang einzigen Literaturdaten von Levkovskij, die mit angereichertem Material bestimmt wurden.

**Tabelle 31:** Gemessene Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x)^{42,43}\text{K}$  Kernreaktionen.

Energie der $\alpha$ - Teilchen [MeV]	Wirkungsquerschnitt [mbarn]	
	$^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x)^{42}\text{K}$	$^{\text{nat}}\text{K}(\alpha, x)^{43}\text{K}$
21,6 $\pm$ 1,2		0,01 $\pm$ <0,01
22,0 $\pm$ 1,3		
22,4 $\pm$ 1,0		
25,0 $\pm$ 1,6	0,17 $\pm$ 0,01	0,53 $\pm$ 0,06
25,1 $\pm$ 1,3	0,14 $\pm$ 0,01	0,49 $\pm$ 0,06
26,0 $\pm$ 1,4	0,13 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,02
27,5 $\pm$ 1,4	0,17 $\pm$ 0,01	
27,6 $\pm$ 0,8	0,17 $\pm$ 0,01	0,70 $\pm$ 0,08
28,0 $\pm$ 1,6	0,22 $\pm$ 0,01	0,73 $\pm$ 0,08
30,8 $\pm$ 1,5	0,34 $\pm$ 0,01	0,72 $\pm$ 0,06
30,9 $\pm$ 1,7	0,67 $\pm$ 0,02	
31,7 $\pm$ 1,5	0,26 $\pm$ 0,01	0,73 $\pm$ 0,07
32,6 $\pm$ 1,4	0,90 $\pm$ 0,02	
33,5 $\pm$ 1,4	0,95 $\pm$ 0,03	
34,3 $\pm$ 1,5	1,44 $\pm$ 0,03	
35,6 $\pm$ 1,6	2,6 $\pm$ 0,10	
36,5 $\pm$ 1,4	2,11 $\pm$ 0,06	0,92 $\pm$ 0,07



**Abbildung 56:** Experimentelle Wirkungsquerschnitte der  $^{nat}\text{K}(\alpha,x)^{43}\text{K}$  Kernreaktionen im Vergleich mit Literaturdaten.

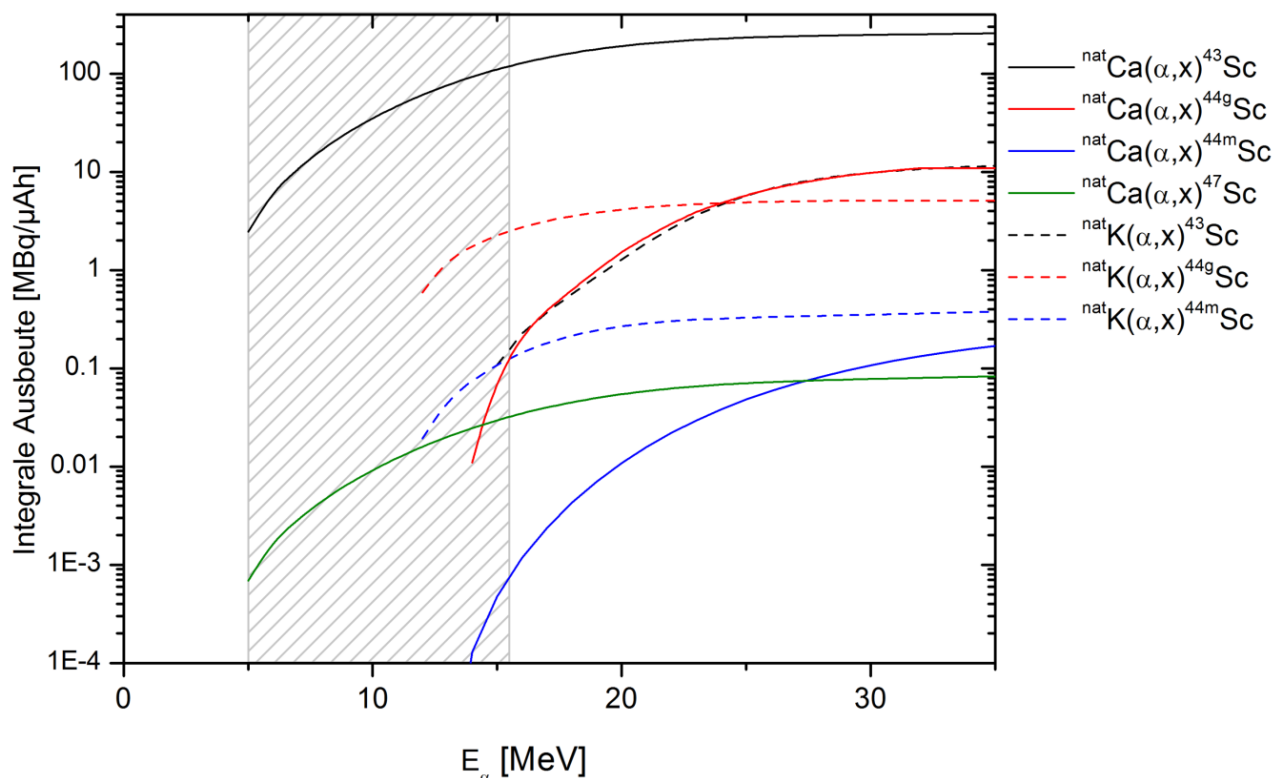
#### 4.5.5 Produktion von $\beta^+$ -emittierenden Scandiumisotopen

Die Scandiumisotope  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44g}\text{Sc}$  stellen PET-Nuklide dar, die auf Grund ihrer günstigen Halbwertszeit potentiell für die molekulare Bildgebung zur Untersuchung langsamer (patho)physiologischer Prozesse genutzt werden könnten. Auch eine Therapie begleitende Diagnose im Sinne einer theragnostischen Anwendung zusammen mit dem Therapienuklid  $^{47}\text{Sc}$  wird diskutiert [Filosofov et al. 2010]. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit erstellten Anregungsfunktionen von unterschiedliche Kombinationen von Projektilen und Targetmaterialien zeigte sich, dass für die Produktion der kurzlebigen Scandiumisotope  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44g}\text{Sc}$  die von  $\alpha$ -Teilchen induzierten Kernreaktionen den größten Erfolg versprechen. Dies gilt besonders für Kernreaktionen mit Material natürlicher Zusammensetzung. Im Fall von angereichertem Targetmaterial sind auch protonen- und deutroneninduzierte Kernreaktionen an Calciumisotopen von großer Relevanz [Krajewski et al. 2013]. Allerdings werden hierfür hohe Anreicherungsgrade benötigt, um die Bildung von längerlebigen, isotonen Nebenprodukten zu vermeiden und eine ausreichend große Ausbeute zu gewährleisten, da in Calcium natürlicher Zusammensetzung  $^{44}\text{Ca}$  nur zu

2,1% und  $^{43}\text{Ca}$  nur zu 0,1% auftritt. Dies stellt hohe Ansprüche an das Targeting und vor allem an die Rückgewinnung des kostspieligen Materials, um eine Verringerung des Anreicherungsgrads zu vermeiden. Bei der Verwendung von Calcium- und Kaliumverbindungen mit natürlicher Isotopenverteilung entfällt dieser hohe experimentelle Aufwand und die Kosten werden deutlich reduziert.

### *Produktion von $^{43}\text{Sc}$ für die Positronen-Emissions-Tomographie*

Der ideale Produktionsweg für  $^{43}\text{Sc}$  bei möglichst wenigen isotonen Nebenprodukten ist die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion im Energiebereich von 16 bis 5 MeV. Für die Auswahl dieses optimalen Energiebereichs wurden die integrale Ausbeute für elementare Targets auf Basis der in dieser Arbeit erstellten Anregungsfunktionen berechnet, welche in Abbildung 57 graphisch dargestellt ist. Die Ausbeute berechnet sich zu 128 MBq/ $\mu\text{Ah}$ ; bei gleichzeitiger Nebenproduktion von 200 kBq/ $\mu\text{Ah}$   $^{44\text{g}}\text{Sc}$ , 1,2 kBq/ $\mu\text{Ah}$   $^{44\text{m}}\text{Sc}$  und 35 kBq/ $\mu\text{Ah}$   $^{47}\text{Sc}$ .



**Abbildung 57:** Integrierte Ausbeuten für die Produktion von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$ . Der empfohlene Energiebereich für die Produktion von  $^{43}\text{Sc}$  über die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktionen ist grau schraffiert hinterlegt.

**Tabelle 32:** Integrale und relative Ausbeuten für  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)$ -Kernreaktionen.

Energie [MeV]	Integrale Ausbeute [MBq/μAh]				Relative Ausbeute (%)			
	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{47}\text{Sc}$	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{47}\text{Sc}$
16-5	127,9	0,2	<0,01	0,03	99,8	0,16	<0,01	0,02
20-5	190,4	1,5	0,01	0,05	99,2	0,78	<0,01	0,03

Eine Erhöhung der Ausbeute an  $^{43}\text{Sc}$  ist durch eine Vergrößerung des Energiefensters auf 20 - 5 MeV möglich, dies würde aber eine Zunahme an Nebenprodukten bedeuten (siehe Tabelle 32). In Hinblick auf eine mögliche Anwendung als PET-Nuklid stellen die Nebenprodukte ein überschaubares Problem dar. Der Anteil von  $^{44m}\text{Sc}$  ist verschwindend gering, und auch der Anteil von  $^{44g}\text{Sc}$  ist klein. Als radioaktive Verunreinigung wäre vor allem  $^{47}\text{Sc}$  problematisch, da es mit einer Halbwertszeit von 3,35 Tagen deutlich langsamer zerfällt.

Angeichts der nur in kleinen Mengen gebildeten Aktivität kann es jedoch vernachlässigt werden. Als niederenergetischer  $\beta^-$ -Strahler gilt  $^{47}\text{Sc}$  als potentielles Therapienuklid und bildet mit  $^{43}\text{Sc}$  bzw.  $^{44g}\text{Sc}$  ein theragnostisches Paar.

Zur experimentellen Überprüfung der integralen Ausbeuteberechnung wurde im Energiebereich von 18,5 bis 12 MeV ein Target aus  $\text{CaCl}_2$  bestrahlt. Die experimentelle Ausbeute ist in Tabelle 33 mit den integralen Ergebnissen verglichen. Hierbei fällt auf, dass die experimentell bestimmten Aktivitäten von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{47}\text{Sc}$  nur 39% bzw. 34% der theoretischen Vorrausage betragen und der Wert für  $^{44g}\text{Sc}$  sogar nur etwa 4%, während  $^{44m}\text{Sc}$  nicht messbar war. Die Abweichungen bei den ersten beiden Isotopen sind dadurch zu erklären, dass der integrale Wert für ein theoretisches Target von 100% Ca berechnet ist.

**Tabelle 33:** Integrale und experimentelle Ausbeute der  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)$ -Kernreaktionen.

Energie [MeV]	Integrale Ausbeute [MBq/μAh]				Experimentelle Ausbeute [MBq/μAh]			
	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{47}\text{Sc}$	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{47}\text{Sc}$
18,5-12	108,62	0,82	0,01	0,03	42,03	0,03	*	0,01

\* nicht messbar

Der Faktor um den der experimentelle Betrag kleiner ist, entspricht sehr gut dem Massenanteil von Calcium in  $\text{CaCl}_2$  (36%). Die starke Abweichung im Fall von  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  ist durch eine schlechte Messstatistik begründet, da zwischen Generierung der Aktivität und der Messung ca. 6 Halbwertszeiten verstrichen waren und die ohnehin schwache Aktivität kaum mehr messbar war.

Zur kompletten Vermeidung des Großteils der Nebenaktivitäten könnte ein Target aus hochangereicherten  $^{40}\text{Ca}$  (natürlicher Anteil 96,94%) genutzt werden. Die Produktion von  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  wäre für einen theoretischen Anreicherungsgrad von 100% nur noch über eine  $^{40}\text{Ca}(\alpha,\gamma)^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$ -Kernreaktion möglich und somit zu vernachlässigen, und auch  $^{47}\text{Sc}$  wäre als Nebenprodukt ausgeschlossen.

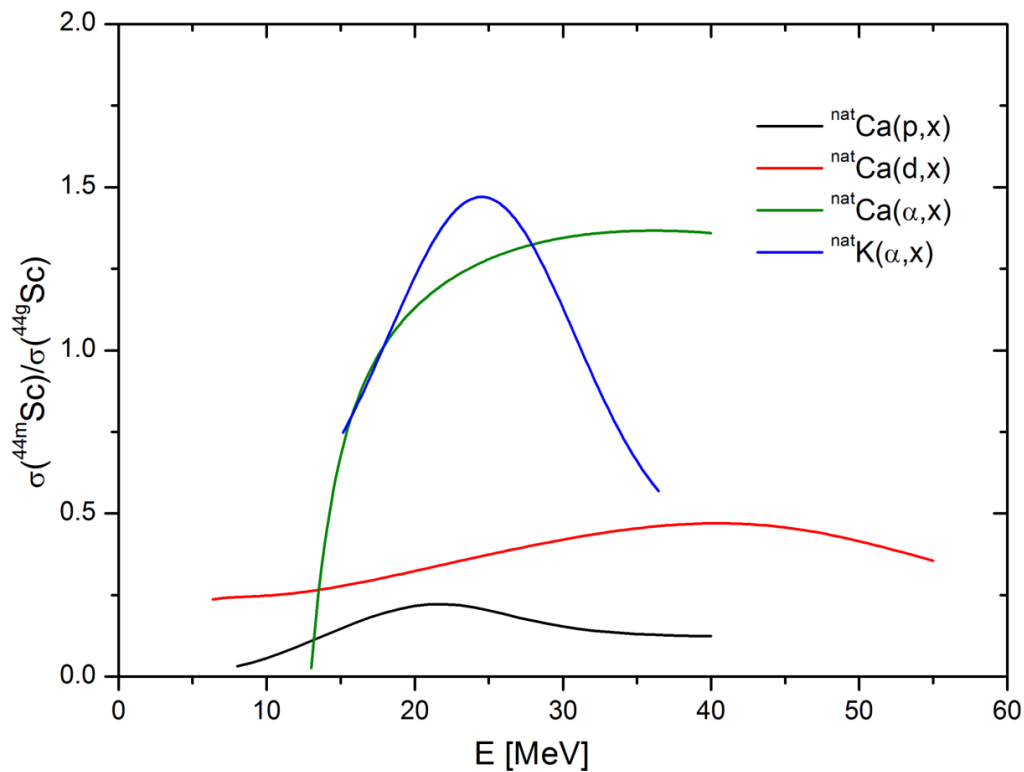
Zudem wäre auf diese Weise auch eine Produktion von  $^{43}\text{Sc}$  unter Ausnutzung des kompletten Energiebereiches möglich, was eine theoretische maximale Ausbeute von 256 MBq/ $\mu\text{Ah}$  bedeuten würde. Allerdings würde dies den apparativen und finanziellen Aufwand stärker erhöhen als es der vergleichsweise geringe Nutzen gegenüber der Verwendung eines Targets natürlicher Isotopenzusammensetzung rechtfertigen könnte.

### *Produktion von $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$*

Zur Evaluierung der verschiedenen Produktionsmöglichkeiten von  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  wurden auf Basis der in dieser Arbeit ermittelten Wirkungsquerschnitte die integralen Ausbeuten für die untersuchten Produktionswege berechnet. Hierbei wurden Kernisomerenpaar  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  betrachtet, um die jeweiligen optimalen Energiebereiche zur Produktion festzulegen. Der Grundzustand des  $^{44}\text{Sc}$  ist das eigentliche Zielnuklid, das metastabile Isomer tritt als längerlebige Kontamination auf. Koproduziertes  $^{43}\text{Sc}$  kann als Kontamination billigend in Kauf genommen werden, da es nahezu die gleichen Zerfallseigenschaften wie  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  aufweist, womit es effektiv die nutzbare Gesamtaktivität erhöht.

In manchen Fällen kann jedoch auch ein hoher Anteil des  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  erwünscht sein. So etwa für das Konzept des *in-vivo* Generators, welcher eine längere Verweildauer bzw. Messbarkeit von  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  in einem betrachteten Organismus ermöglichen soll [Huclier-Markai et al. 2013].

Sollte das  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  das Hauptprodukt sein, bietet sich die Erstellung über protonen- bzw. deutroneninduzierte Kernreaktionen an.



**Abbildung 58:** Verhältnis der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von  $^{44m}\text{Sc}$  und  $^{44g}\text{Sc}$  für unterschiedliche Kernreaktionen.

Bei diesen wird ein geringerer Impuls auf den Targetkern übertragen als bei Kernreaktionen mit  $\alpha$ -Teilchen und der angeregte Zustand entsprechend weniger oft gebildet [Loveland et al. 2006].

Bei der Bewertung der einzelnen Produktionswege ist es in jedem Fall wichtig, den späteren Verwendungszweck zu berücksichtigen. Je nach gewählter Kernreaktion kann das Verhältnis der Isomeren stark schwanken (siehe Abbildung 58). Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Wirkungsquerschnitte für die durch  $\alpha$ -Teilchen induzierten Kernreaktionen an natürlichem Kalium legen für die Produktion von  $^{44g}\text{Sc}$  den Energiebereich von 20 bis 7 MeV nahe.

Mit dem gleichen Target könnte für den Energiebereich zwischen 30 und 20 MeV alternativ auch  $^{43}\text{Sc}$  mit insgesamt 10% kumulierter  $^{44m+g}\text{Sc}$  Nebenaktivität erzeugt werden (siehe Tabelle 34). Experimentell wurden die integralen Berechnungen im Energiebereich von 31 bis 18,5 MeV für ein Target aus KCl überprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Ähnlich wie für das  $\text{CaCl}_2$ -Target oben diskutiert, fallen auch hier die experimentellen Ausbeuten kleiner aus als die berechneten integralen.



**Tabelle 34:** Integrale und relative Ausbeuten der  $^{nat}\text{K}(\alpha, x)$ -Kernreaktionen.

Energie [MeV]	Integrale Ausbeute [MBq/ $\mu\text{Ah}$ ]			Relative Ausbeute (%)		
	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$
30-20	8,5	0,9	0,1	89,4	9,4	1,2
20-7	1,3	4,8	0,3	20,4	75,2	4,4

Im Energiebereich von 20-7 MeV könnte grundsätzlich  $^{44g}\text{Sc}$  produziert werden, wenn die isotope Verunreinigung von  $^{43}\text{Sc}$  in Kauf genommen wird. Allerdings ist der Anteil von  $^{44m}\text{Sc}$  nicht zu vernachlässigen. Der Gesamtumsatz ist jedoch äußerst gering. Die Anreicherung des Targetmaterials wäre eine Möglichkeit diesen zu erhöhen, da die  $^{41}\text{K}(\alpha, n)^{44m+g}\text{Sc}$  und  $^{41}\text{K}(\alpha, 2n)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktionen die relevanten Reaktionskanäle darstellen und  $^{41}\text{K}$  in natürlichem Material lediglich einen Isotopenanteil von 6,7% aufweist. Für einen theoretischen Anreicherungsgrad von 100% ergäben sich damit etwa 16-fach größere Ausbeuten als in Tabelle 34 aufgeführt. Jedoch bliebe auch dann die Gesamtausbeute an  $^{43}\text{Sc}$  hinter den Werten der  $^{nat}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion zurück bzw. müsste mit erhöhtem apparativen Aufwand durch Regeneration des angereicherten Targetmaterials und deutlich stärkerer Kontamination durch  $^{44m+g}\text{Sc}$  erkaufte werden. Grundsätzlich ließe sich auf diese Weise jedoch  $^{44m}\text{Sc}$  in einem guten Isomerenverhältnis erzeugen. Allerdings sind hier die Ausbeuten noch geringer als für die Bildung von  $^{44g}\text{Sc}$ . Die Bildung des Isomerenpaares über protonen- bzw. deutroneninduzierte Kernreaktionen zeigt im Vergleich zu der Produktion mit  $\alpha$ -Teilchen deutlich höhere Ausbeuten (siehe Tabelle 36).

**Tabelle 35:** Integrale und experimentelle Ausbeute der  $^{nat}\text{K}(\alpha, x)$ -Kernreaktionen.

Energie [MeV]	Integrale Ausbeute [MBq/ $\mu\text{Ah}$ ]			Experimentelle Ausbeute [MBq/ $\mu\text{Ah}$ ]		
	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$
31-18,5	9,57	1,48	0,16	6,67	0,64	0,06

**Tabelle 36:** Integrale Ausbeuten für d- und p- induzierte Kernreaktionen an  $^{nat}\text{Ca}$ .

		Integrale Ausbeute [MBq/ $\mu\text{Ah}$ ]					
Kernreaktion	Energie [MeV]	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{46}\text{Sc}$	$^{47}\text{Sc}$	$^{48}\text{Sc}$
$^{nat}\text{Ca(d,x)}$	45-30	5,5	19,4	0,8	0,1	1,1	2,9
	30-10	1,8	59,0	3,9	<0,1	0,5	9,9
	10-2	0,6	1,7	0,6	0	<0,1	1,3
$^{nat}\text{Ca(p,x)}$	30-20	17,8	9,9	0,1	<0,1	0,5	0,1
	20-5	3,3	59,1	0,4	<0,1	0,2	$\geq 0,2$

Für die  $^{nat}\text{Ca(d,x)}$ -Kernreaktionen lassen sich anhand der experimentellen Wirkungsquerschnitte grundsätzlich verschiedene Energiebereiche zur Produktion von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44m+g}\text{Sc}$  definieren. Ersteres wird auch im Bereich der Maxima der Anregungsfunktion in nur geringen Mengen gebildet. Die  $^{nat}\text{Ca(d,x)}^{44m+g}\text{Sc}$  Kernreaktion im Bereich von 30 bis 10 MeV hingegen hat einen größeren Umsatz. Jedoch ist dieser nicht groß genug, um eine effektive Produktion zu gewährleisten.

Schwerer wiegt jedoch die signifikante Bildungsrate von  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Sc}$ . Beide Nuklide haben mit 3,4 Tagen und 43,7 Stunden deutlich längere Halbwertszeiten als  $^{44m+g}\text{Sc}$  und sind daher nicht durch eine Abklingzeit zu reduzieren.

**Tabelle 37:** Relative Ausbeuten für d- und p- induzierte Kernreaktionen an  $^{nat}\text{Ca}$ .

		Relative Ausbeute (%)					
Kernreaktion	Energie [MeV]	$^{43}\text{Sc}$	$^{44g}\text{Sc}$	$^{44m}\text{Sc}$	$^{46}\text{Sc}$	$^{47}\text{Sc}$	$^{48}\text{Sc}$
$^{nat}\text{Ca(d,x)}$	45-30	18,2	65,3	2,7	0,3	3,7	9,8
	30-10	2,4	78,6	5,2	<0,1	0,7	13,2
	10-2	14,3	40,5	14,3	0	<0,1	30,9
$^{nat}\text{Ca(p,x)}$	30-20	62,7	34,8	0,4	0,0	1,8	0,4
	20-5	5,2	93,5	0,6	0,0	0,3	$\geq 0,3$

Für die Produktion von  $^{44g}\text{Sc}$  über die protoneninduzierte Kernreaktionen an natürlichem Calcium lassen sich ebenfalls anhand der experimentellen Daten grundsätzliche Produktionsbereiche definieren. Im Bereich von 20 - 5 MeV sind über 90% der gebildeten Aktivität  $^{44g}\text{Sc}$  und die Ausbeuten für die beiden längerlebigen Isotopen Nebenprodukte  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{48}\text{Sc}$  fallen deutlich geringer aus (siehe Tabelle 37).

Dennoch sind sie auch hier nicht zu vernachlässigen, und auch die Gesamtausbeute ist ähnlich gering, wie es auch für die deutroneninduzierten Reaktionen beobachtet wurde. Das Kernisomerenpaar  $^{44m}\text{Sc}$  und  $^{44g}\text{Sc}$  kann mit natürlichem Targetmaterial am Teilchenbeschleuniger nicht ohne Isotope Nebenprodukte erzeugt werden. Außerdem sind die Wirkungsquerschnitte so klein, dass eine Produktion nicht zielführend erscheint. Eine alternative Methode der Produktion von  $^{44g}\text{Sc}$  wäre die Nutzung eines  $^{44}\text{Ti}/^{44g}\text{Sc}$ -Generatorsystems. Die Vorteile dieser Produktionsart sind zum einen die Unabhängigkeit von Beschleunigereinrichtungen und zum anderen die Vermeidung des langlebigen Kernisomers  $^{44m}\text{Sc}$ . Allerdings wiegen auch die Nachteile des Generators schwer. Zum einen zeigen erste Veröffentlichungen [Filosofov et al. 2010, Pruszyński et al. 2010], dass die Fixierung des Titans auf der Generatorsäule nicht absolut ist, sondern nach jeder Elution von  $^{44g}\text{Sc}$  eine Gegenspülung vorgenommen werden muss, um einen Durchbruch von  $^{44}\text{Ti}$  zu vermeiden. Dadurch bestehen Zweifel an der langfristigen Beständigkeit dieses Generators. Zum anderen ist allein die Produktion von  $^{44}\text{Ti}$  sehr zeit- und kostenaufwändig, wie in Kapitel 4.4 gezeigt wurde. Die Wirtschaftlichkeit des Generatorsystems ist daher fraglich; dies insbesondere im Vergleich zu  $^{43}\text{Sc}$ , welches klare Vorteile aufweist. Zum einen ist es durch die Kernreaktion an natürlichem Material zugänglich, was aufwändiges Targeting und die Regeneration des bestrahlten Materials unnötig macht. Zum anderen sind die physikalischen Eigenschaften denen des  $^{44g}\text{Sc}$  in Bezug auf die Halbwertszeit und die Positronenintensität ebenbürtig, ansonsten jedoch überlegen.

Daher ist zusammengefasst eine Produktion von  $^{44m+g}\text{Sc}$  nicht ratsam. Das Scandiumnuklid der Wahl ist  $^{43}\text{Sc}$ . Dieses kann mit einem kostengünstigen Targetsystem und nahezu frei von langlebigen Isotopen Kontaminationen produziert werden, darüber hinaus weist es keine hochenergetische  $\gamma$ -Linie hoher Intensität auf

## 4.6 Radiochemische Trennsysteme

Im Folgenden werden die Ergebnisse der radiochemischen Trennungen und vorbereitenden Studien zur Charakterisierung von chromatographischen Systemen dargestellt. Und diskutiert

### 4.6.1 Trennung des n.c.a. $^{45}\text{Ti}$ von ( $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$ )Sc mit 'DGA normal'

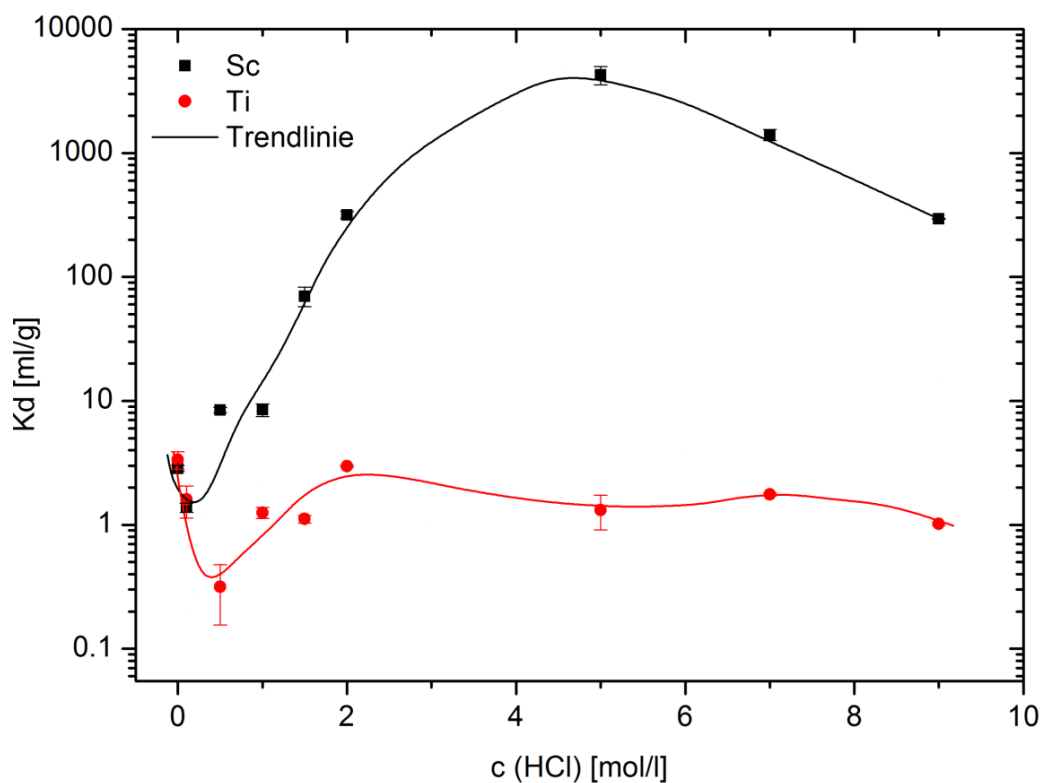
Die Abtrennung von n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  aus der Targetmatrix aus metallischem Scandium erfolgte nasschemisch aus salzsaurer Lösung. Scandium tritt in salzsaurer Lösung ausschließlich in dreiwertiger Form auf. Titan kann in saurer, wässriger Lösung sowohl dreiwertig, als auch vierwertig auftreten. In der dreiwertigen Form bildet es Aquakomplexe mit einer Gesamtladung von 3+, in der vierwertigen Form sind Komplexe der Gesamtladung 1+ und 2+ bekannt [Hollemann und Wiberg 1995]. Für Radiotitan ist bekannt, dass es beim Standardverfahren, der Trennung mit 4 M HCl an dem Kationentauscher 'DOWEX 50WX8', an der Laufmittelfront detektiert wird. Es wird in einem kleinen Volumen an der Laufmittelfront von der Säule gewaschen, bevor anschließend Scandium verzögert und weniger scharf eluiert [Kuhn 2011]. Offensichtlich wird hier Titan weniger stark retardiert als Scandium. Da dreiwertiges Titan in der Scandiumelution zu erwarten ist, kann daraus geschlossen werden, dass das hier betrachtete  $^{45}\text{Ti}$  in vierwertiger Form auftritt.

#### *$K_D$ -Werte für n.c.a. $^{45}\text{Ti}$ und ( $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$ )Sc an 'DGA normal'*

Mit Blick auf die verwendete Targetlösung wurden die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Elemente für das Harz 'DGA normal' bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen zwischen 0 und 9 M bestimmt. Für Scandium wurden erstmals die  $K_D$ -Werte bezüglich des Harzes 'DGA normal' in Abhängigkeit der Salzsäurekonzentration ermittelt. Die experimentellen Daten für die beiden Elemente sind in Tabelle 38 aufgeführt und zur leichteren Vergleichbarkeit in Abbildung 59 graphisch dargestellt. Aus den Werten ist ersichtlich, dass Titan allerhöchstens schwache Wechselwirkungen mit dem Harz eingeht und über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich kaum eine nennenswerte Absorption zeigt. Scandium hingegen verhält sich für niedrige HCl-Konzentrationen ähnlich wie Titan

**Tabelle 38:** Verteilungskoeffizienten für Titan und Scandium an 'DGA normal' für verschiedene HCl-Konzentrationen.

c (HCl) [mol/L]	$K_D$ Ti(IV) [ml/mg]	$K_D$ Sc(III) [ml/mg]	$K_D$ Ti(IV) [ml/mg] [Pourmand und Dauphas 2010]
0	$3,3 \pm 0,54$	$2,8 \pm 0,15$	-
0.1	$1,6 \pm 0,46$	$1,4 \pm 0,11$	$0,2 \pm 1,3$
0,3	-	-	$0,2 \pm 1,3$
0.5	$0,3 \pm 0,16$	$8,4 \pm 0,42$	-
1	$1,3 \pm 0,13$	$8,5 \pm 1,00$	-
1.5	$1,1 \pm 0,08$	$70,1 \pm 12,5$	-
2	$3,0 \pm 0,05$	$316,5 \pm 19,8$	-
3	-	-	$1 \pm 1,3$
5	$1,3 \pm 0,41$	$4268,0 \pm 724,5$	-
6	-	-	$4,0 \pm 1,3$
7	$1,8 \pm 0,04$	$1401,7 \pm 143,2$	-
9	$1,0 \pm 0,03$	$294,6 \pm 1,7$	$15,8 \pm 1,3$
10	-	-	$39,8 \pm 1,3$



**Abbildung 59:** Verteilungskoeffizienten für Titan und Scandium mit 'DGA normal' in salzsaurem Medium.

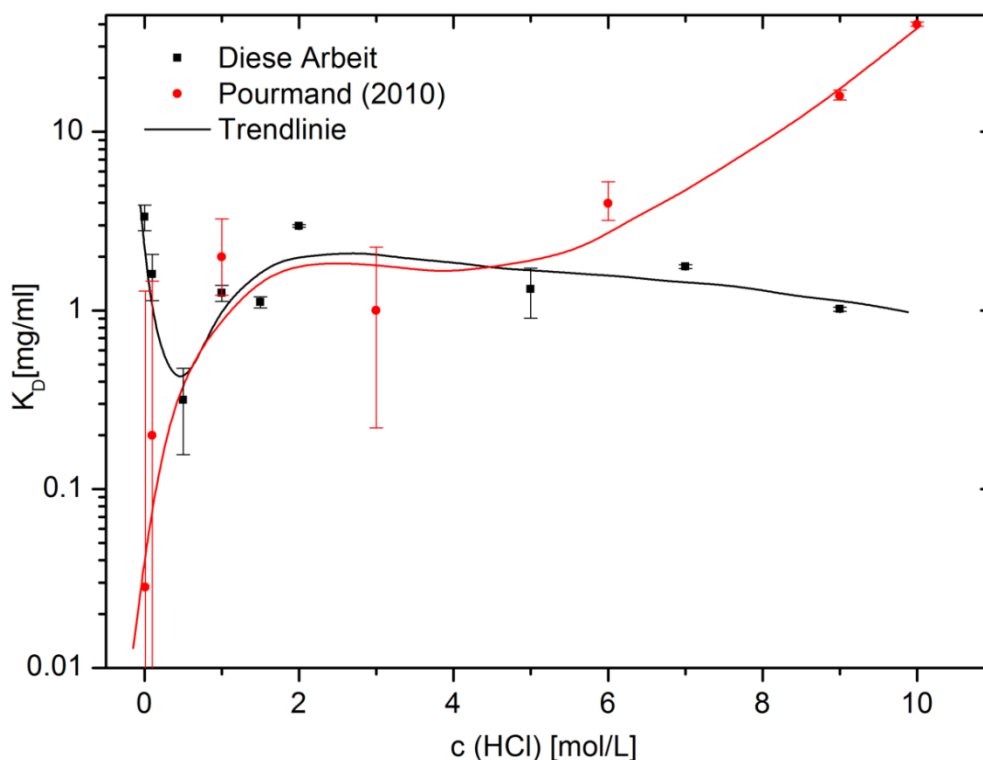
## Ergebnisse und Diskussion

Die Haftung mit dem Harz steigt im Verlauf steigender Säurekonzentration sprunghaft auf sehr hohe Werte an, so dass von einer nahezu vollständigen Absorption gesprochen werden kann, um bei höheren Molaritäten von HCl wieder schwächer zu werden und bei 9 M HCl auf das Niveau, der Werte bei 2 M HCl zurückzufallen (siehe Abbildung 59).

### *Vergleich mit Literaturwerten*

Eine Bewertung der erhaltenen Ergebnisse gelingt im Vergleich mit bereits existierenden Werten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die  $K_D$ -Werte für Scandium erstmals bestimmt. Im Fall von Titan existieren Ergebnisse [Pourmand und Dauphas 2010], für deren Bestimmung ein ähnliches Verfahren zur Präparation des Harzes verwendeten, der Nachweis der Metalle erfolgte jedoch durch die MC-ICP-MS-Technik nutzen. Pourmand und Dauphas fassten in ihrer Arbeit die Verteilungskoeffizienten für 58 verschiedene Elemente in einer graphischen Darstellung zusammen. Die Werte in Abbildung 60 sind aus diesem Diagramm abgelesen worden. Da die Autoren in ihrer Veröffentlichung darauf verzichteten, eine experimentelle Ungenauigkeit anzugeben, sind die Unsicherheiten der in Tabelle 38 aufgeführten Literaturwerte Ablesefehler. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten  $K_D$ -Werte sind zur leichteren Vergleichbarkeit zusammen mit den Literaturdaten aufgetragen. Hierbei wird deutlich, dass die Werte besonders im Bereich von HCl-Konzentrationen von 1 bis 7 mol/l gut übereinstimmen.

Bei Konzentrationen größer 6 N HCl beobachteten Pourmand und Dauphas einen starken Anstieg der Adsorption, während in dieser Arbeit der gegenteilige Trend auftrat. Bei Konzentrationen kleiner als 1 mol/l sahen Pourmand und Dauphas eine im Trend weit schwächere Absorption. Allerdings sind die Literaturwerte nur aus zweifach durchgeführten Studien gemittelt worden, was die Ergebnisse anfällig für Ausreißer macht. Jeder der Werte dieser Arbeit wurde durch eine dreifache Bestimmung ermittelt, weshalb sie als reproduzierbarer angesehen werden.



**Abbildung 60:** Verteilungskoeffizienten für Titan an 'DGA normal' im Vergleich mit Literaturdaten.

*Trennfaktoren für das System n.c.a.  $^{45}\text{Ti}/(^{44\text{m}+g}\text{Sc})\text{Sc}$  an 'DGA normal'*

Auf Basis der zuvor ermittelten  $K_D$ -Werte wurden die Trennfaktoren für das betrachtete System n.c.a.  $^{45}\text{Ti}/(^{44\text{m}+g}\text{Sc})\text{Sc}$  berechnet und in Tabelle 39 aufgelistet.

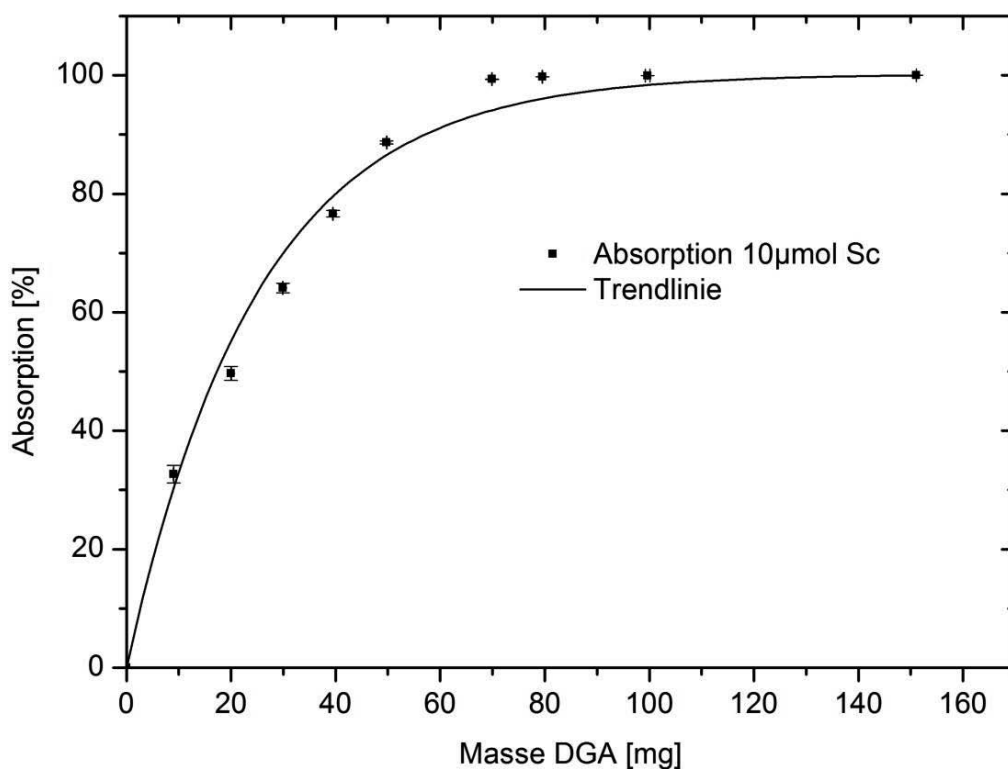
**Tabelle 39:** Trennfaktoren für das System Sc/Ti an 'DGA normal' in HCl.

c (HCl) [mol/L]	Trennfaktor (Sc/Ti)	Unsicherheit (%)
0	$0.9 \pm 0,12$	14
0.1	$0.9 \pm 0,26$	30
0.5	$26.7 \pm 13,6$	51
1	$6.8 \pm 1,0$	15
1.5	$52. \pm 9,7$	19
2	$106.6 \pm 6,9$	6
5	$2715.6 \pm 444,4$	16
7	$797.0 \pm 83,9$	10
9	$289.6 \pm 7,1$	2

Eine bestmögliche Trennung ist demnach bei 5 M HCl möglich, wo Scandium nahezu quantitativ absorbiert wird, während kaum eine Wechselwirkung von Titan mit dem Harz beobachtet wird. Dies ist ein nützlicher Umstand, da die Salzsäure, in welcher das bestrahlte Target aufgelöst wird, beinahe die gleiche Konzentration aufweist. Also ist ein Lösungsmittelwechsel vor einer Trennung mit 'DGA normal' nicht nötig. Aus den  $K_D$ -Werten geht außerdem hervor, dass eine Trennsäule mit einer Salzsäure niedriger Konzentration oder alternativ Wasser leicht von anhaftendem Scandium befreit werden kann.

### *Bestimmung der Scandium-spezifischen Kapazität von 'DGA normal'*

In Hinblick auf eine Trennanwendung des Harzes 'DGA normal' ist die genaue Kenntnis der Kapazität entscheidend, um eine Überladung zu vermeiden. Die Untersuchungen hierzu wurden in 5 M HCl durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 61 graphisch dargestellt sind. Ab 80 mg Harz 'DGA normal' werden 10  $\mu\text{mol}$  Scandium quantitativ absorbiert, was einer Kapazität von 0,13  $\mu\text{mol}(\text{Sc})/\text{mg}(\text{'DGA normal'})$  entspricht. Dies ist zwar in der gleichen Größenordnung wie der Wert für Europium (0,21  $\mu\text{mol}(\text{Eu})/\text{mg}(\text{'DGA normal'})$ ), jedoch fast 40% niedriger.



**Abbildung 61:** Experimentelle Kapazitätsbestimmung für das Harz 'DGA normal' bezüglich Scandium.



Dies könnte in einer höheren Affinität von Europium zu 'DGA normal' begründet liegen. Für ein durchschnittliches Produktionstarget von etwa 250 mg Scandium werden demnach mindestens 43 mg 'DGA normal' benötigt, um eine Überladung und damit einen Durchbruch der Säule zu vermeiden. Eine Trennsäule dieser Größe ist nur unter hohem Drücken zu betreiben. Weiterführende Arbeiten zur Entwicklung eines solchen Systems erscheinen empfehlenswert.

### 4.6.2 Trennung des n.c.a. $^{45}\text{Ti}$ von ( $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$ )Sc 'DOWEX 1X8'

Als Alternative zur bestehenden Trennung [Kuhn 2011] mit Hilfe des Kationentauschers 'Dowex 50WX8' und des oben erwähnten extraktionschromatographischen Verfahrens wurde auch die Nutzbarkeit von Anionentauscherharzen untersucht.

#### *K<sub>D</sub>-Werte für n.c.a. $^{45}\text{Ti}$ und ( $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$ )Sc an 'DOWEX 1X8'*

Es ist bekannt, dass Titan sehr stabile anionische Komplexe mit Oxalsäure bildet [Kharkar und Patel 1957]. In Form solcher Komplexe wäre im Gegensatz zu den beiden vorherigen Trennsystemen hier Titan die retardierte Spezies, was eine deutliche Verringerung des Volumens der Titan-enthaltenden Fraktionen bedeuten würde. Die Titan-Oxalsäurekomplexe werden durch Chloridionen zerstört, weswegen im Rahmen dieser Arbeit die Verteilungskoeffizienten für Titan und Scandium in Abhängigkeit der Salzsäurekonzentration bei konstant 0,1 M Oxalsäure untersucht wurden. Hierbei wurde der Konzentrationsbereich von 0 bis 1 betrachtet und mit Werten aus der Literatur [Walter 1958, Filosofov et al. 2010] verglichen (siehe Tabelle 40). Walter untersuchte die Trennung von n.c.a.  $^{46}\text{Sc}$  von makroskopischen Mengen Titan, während Filosofov et al. versuchten, n.c.a.  $^{44}\text{Ti}$  von makroskopischen Mengen Scandium abzutrennen. Der grundsätzliche Trend zu geringeren  $K_D$ -Werten bei steigenden Salzsäurekonzentrationen, der in beiden Arbeiten beschrieben ist, konnte mit zwei Ausnahmen in den experimentellen Werten dieser Arbeit nachvollzogen werden. Zum einen fallen die Werte von Walter um Größenordnungen höher aus als die hier ermittelten Daten. Zum anderen konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Zwischenminimum für die Verteilungskoeffizienten bei 0,1 M Salzsäure gefunden werden, wie in Abbildung 62 dargestellt. In reiner Oxalsäure ( $c(\text{HCl}) = 0$ ) ist die Bindung des Titans an 'DOWEX 1X8' sehr stark, was eine Quantifizierung schwierig machte und die große Unsicherheit der Ergebnisse bewirkte.

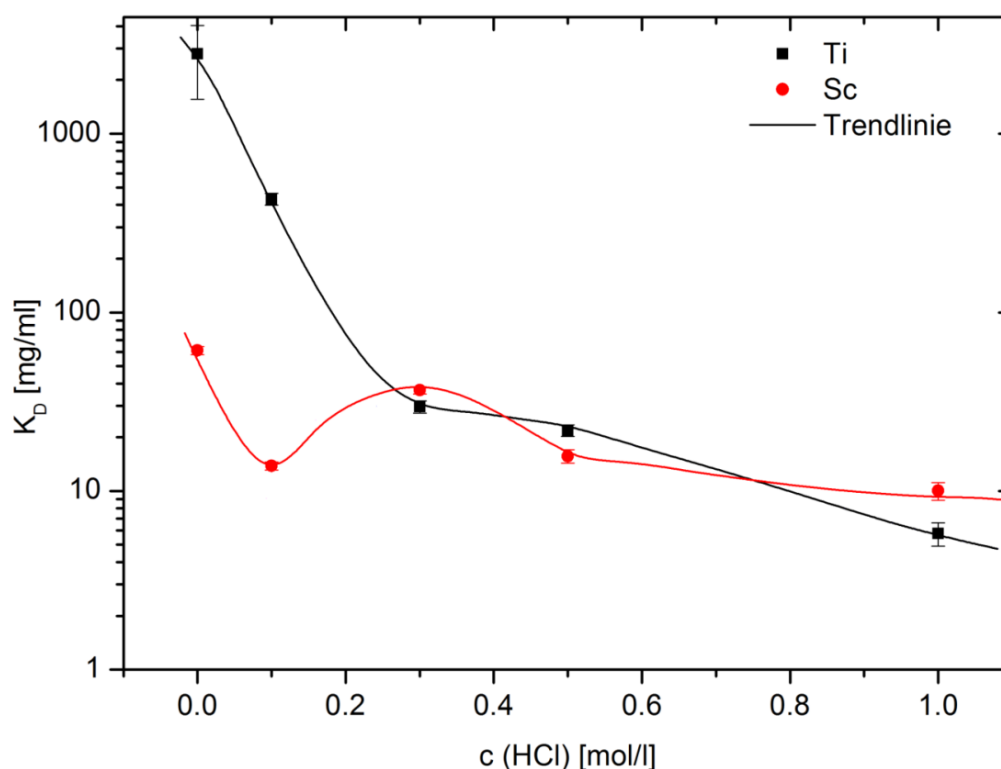
**Tabelle 40:** Verteilungskoeffizienten für das System Sc/Ti in 0,1 M Oxalsäure in Abhängigkeit der Salzsäurekonzentration im Vergleich mit Literaturdaten.

c (HCl) [mol/L]	K <sub>D</sub> Ti(IV) [ml/mg]	K <sub>D</sub> Sc(III) [ml/mg]	K <sub>D</sub> Sc(III) [ml/mg] [Walter 1958]	K <sub>D</sub> Ti(IV) [ml/mg] [Filosovov et al. 2010]	K <sub>D</sub> Sc(III) [ml/mg] [Filosovov et al. 2010]
0	2796 ± 1239	61,3 ± 3,3	8100	>1000	184
0,04	-	-	400	-	-
0,05	-	-	-	>1000	41
0.1	431,2 ± 32,0	13,8 ± 0,7	60	>1000	14
0,15	-	-	-	>1000	5,1
0,2	-	-	-	>1000	1,7
0.3	29,6 ± 2,3	36,7 ± 1,6	-	370	0,2
0,4	-	-	8	-	-
0.5	21,8 ± 1,6	15,7 ± 1,4	-	105	<<1
0,75	-	-	-	-	-
1	5,8 ± 0,9	10,0 ± 1,1	-	17	<<1

Als Erklärung für die Abweichungen kann angeführt werden, dass Walter die Verteilungskoeffizienten auf Basis von Säulenexperimenten errechnete, was eine vergleichsweise grobe Methode darstellt.

Die Technik der Batchbestimmung ermöglicht eine größere Kontrolle über die experimentellen Faktoren. Die Verteilungskoeffizienten für Titan konnte Walter nicht bestimmen, da ihm 1957 kein geeignetes Nuklid zur Verfügung stand, weil die  $\gamma$ -Linien von  $^{45}\text{Ti}$  erst danach entdeckt wurden [Ishii und Takahashi 1960].

Filosovov et al. nutzten zwar die batch-Technik, ermittelten ihre Ergebnisse jedoch nur durch Einzelbestimmungen und gaben keinerlei Unsicherheiten an. Da keine Aussage über die Belastbarkeit der Werte von Filosovov et al. durch eine Betrachtung der Statistik möglich ist, werden die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Werte als reproduzierbarer eingestuft, weil die einzelnen K<sub>D</sub>-Werte durch wenigstens dreifache Bestimmung ermittelt wurden.



**Abbildung 62:** Verteilungskoeffizienten für das System Sc/Ti in 0,1 M Oxalsäure und in Abhängigkeit der Salzsäurekonzentration.

*Trennfaktoren für das System n.c.a.  $^{45}\text{Ti}/(^{44\text{m}+g}\text{Sc})\text{Sc}$  an 'DOWEX 1X8'*

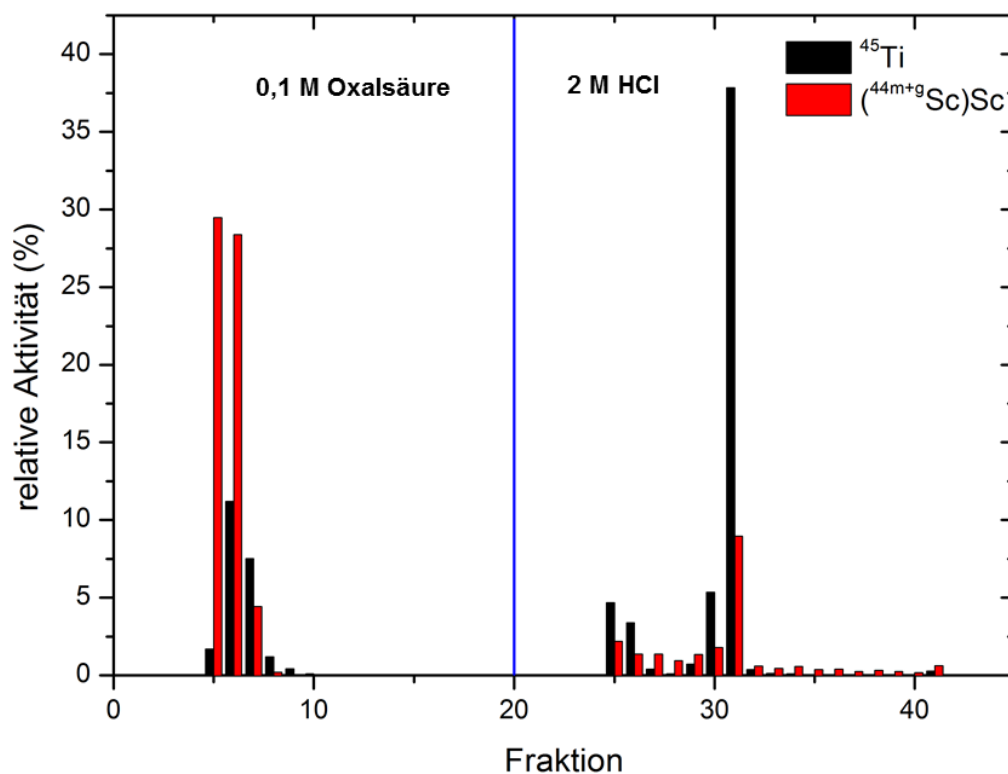
Für die Evaluierung des möglichen Trennsystems wurden auf Basis der zuvor ermittelten Verteilungskoeffizienten die Trennfaktoren berechnet (siehe Tabelle 41). Hierbei ergibt sich, dass Titan bei sehr niedrigen Salzsäurekonzentrationen sehr stark in Form von Oxalsäurekomplexen mit dem Anionentauscherharz wechselwirkt, während Scandium auch im Überschuss nur eine weitaus geringere Affinität zeigt.

**Tabelle 41:** Trennfaktoren in Abhängigkeit der Salzsäurekonzentration für das System n.c.a.  $^{45}\text{Ti}/(^{44\text{m}+g}\text{Sc})\text{Sc}$  in 0,1 M Oxalsäure mit 'DOWEX 1X8'.

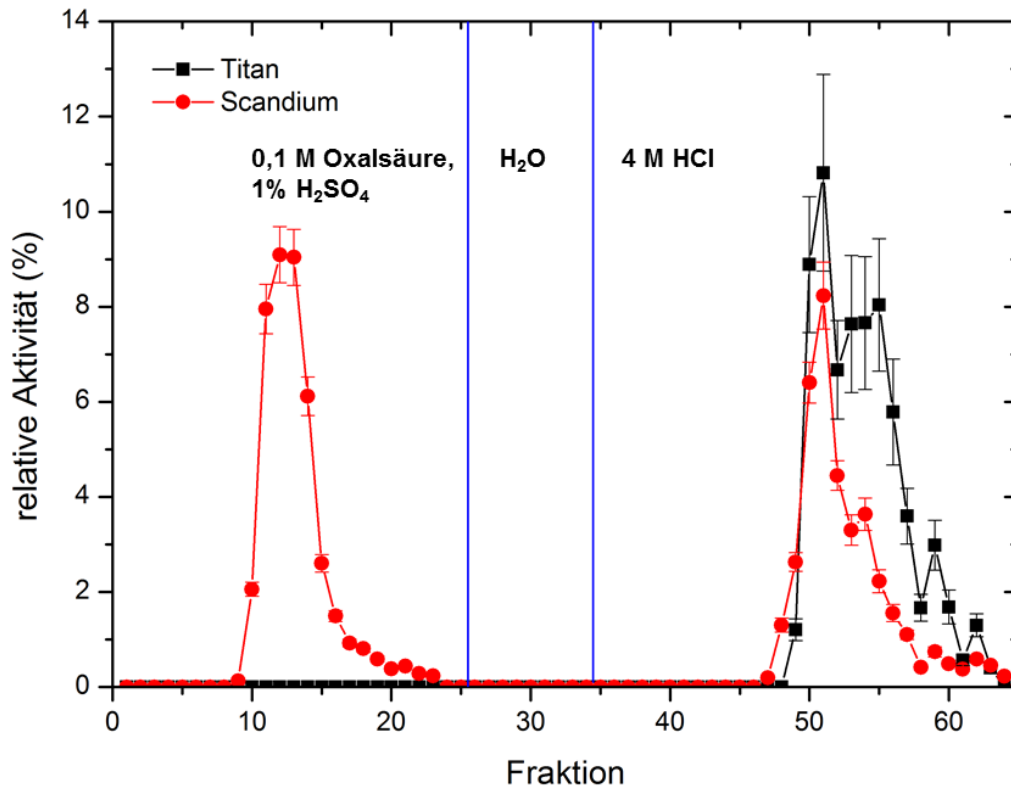
c (HCl) [mol/L]	Trennfaktor (Sc/Ti)	Unsicherheit (%)
0	$45,6 \pm 20,4$	44,6
0.1	$31,3 \pm 2,8$	9,1
0.3	$0,8 \pm 0,1$	9,0
0.5	$1,4 \pm 0,2$	11,6
1	$0,6 \pm 0,1$	18,8

*Experimentelle Ionenchromatographie des Systems n.c.a.  $^{45}\text{Ti}/\text{Sc}$*

Im Radiochromatogramm (siehe Abbildung 63) des ersten Ansatzes ist der experimentelle Verlauf der Trennung beispielhaft nachzuvollziehen. Jedoch ist eine exakte chemische Trennung der Elemente nicht zu erkennen. Zwar verhält sich ein Teil des Scandiums wie erwartet und wird mit Oxalsäure eluiert, jedoch ist in den gleichen Fraktionen auch ein starker Anteil von  $^{45}\text{Ti}$  vorhanden. Nach dem Laufmittelwechsel erfolgt eine erneute gleichzeitige Elution der Reste beider Radionuklide. Vermutlich verdünnt sich die salzsaure Targetlösung zu langsam auf der Säule, weswegen der Großteil des Titans keine Komplexe mit der Oxalsäure ausbildet, bzw. diese *in situ* wieder durch Chlorid aufgebrochen werden. Der Anteil des Scandiums, der nicht von Oxalsäure eluiert wird, fällt wohl auf der Säule als Scandiumoxalat aus, das sich unter Einwirkung der Salzsäure gleichzeitig mit den Titankomplexen löst. Zur Vermeidung dieser Probleme wurden die Parameter verändert. Zunächst wurde das bestrahlte Target statt in 4 M HCl in halbkonzentrierter kochender Ameisensäure gelöst und die Aktivlösung bereits vor der Aufgabe auf die Säule mit Oxalsäure versetzt, damit sich die anionischen Komplexe bereits vor der Aufgabe auf die Säule bilden können.



**Abbildung 63:** Radiochromatogramm des ersten Ansatzes zur  $^{45}\text{Ti}/(^{44m+g}\text{Sc})\text{Sc}$ -Trennung an 'DOWEX 1X8'. Volumen: Fraktion 1-6: 2ml; Fraktion 7-42: 1,5 ml.



**Abbildung 64:** Radiochromatogramm des erweiterten Ansatzes zur  $^{45}\text{Ti}/(^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc})\text{Sc}$ -Trennung an 'DOWEX 1X8'. Fraktionsvolumen 1 ml.

Ein entsprechendes Radiochromatogramm ist in Abbildung 64 gezeigt. Der Oxalsäure als erstes Laufmittel wurde 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, die ein Ausfällen von Scandiumoxalat verhindern sollte. Nach der 'Scandiumelution' folgte ein Spülschritt mit Reinstwasser, bevor auf Salzsäure gewechselt und die verbleibende Aktivität mit der Laufmittelfront eluiert wurde. Die Trennung erfolgte zumindest teilweise, etwa 50% der Scandiumaktivität konnte mit Oxalsäure ausgespült werden. Durch chloridfreies Arbeiten wird verhindert, dass Titan mit der Oxalsäure eluiert wird. Anscheinend bildet das restliche Scandium ebenfalls hinreichend stabile anionische Komplexe, welche wie die des Titans auf der Säule verweilen. Diese werden dann offensichtlich nach dem Wechsel des Laufmittels zerstört, wie an dem vom Trend her gleichen Verlauf beider Nuklide ab Fraktion 47 zu erkennen ist.

Die hier vorgestellte Teil-Trennung könnte als vorbereitender Schritt für die Isolierung von  $^{45}\text{Ti}$  an dem extraktionschromatographischen Harz 'DGA normal' eingesetzt werden, da zumindest die Hälfte des makroskopisch auftretenden Scandiums spezifisch abgetrennt werden kann. So könnte die 'DGA normal'-Säule auf die halbe Länge reduziert werden, was den apparativen Aufwand deutlich reduzieren würde.

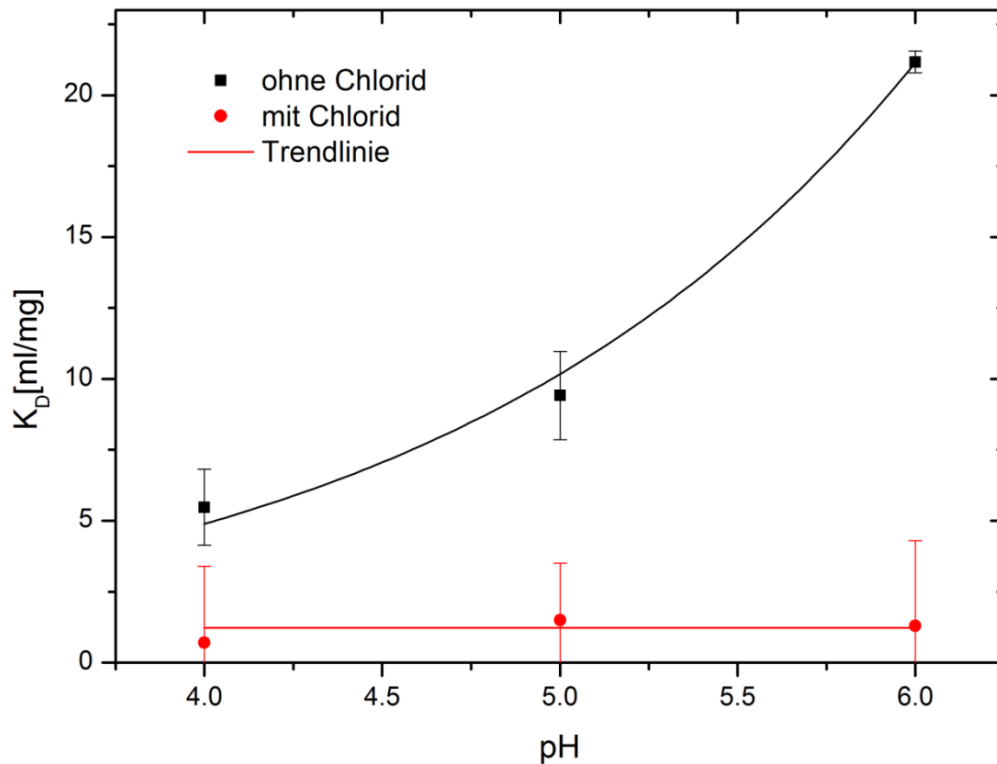
### 4.6.3 Untersuchungen zur Titan-Citrat-Spezies

In zuvor veröffentlichten Arbeiten, die sich mit der Verwendung von  $^{45}\text{Ti}$  als potentielltem PET-Nuklid beschäftigten, wurde die *in vivo* Markierung des Proteins Transferrin diskutiert [Vavere und Welch 2005b, Salber et al. 2010]. In den Arbeiten wurde als Titan-Citratspezies bezeichnete Lösung, die jedoch nicht näher analysiert wurde, in Mäuse injiziert. Hierfür wurde  $^{45}\text{Ti}$  nach Isolation von der Targetmatrix in Ammoniumcitrat aufgenommen und mit Kochsalzlösung verdünnt. Bezüglich der chemischen Form dieser Mischung wurden von den Autoren keine analytische Details veröffentlicht.

Inaktive Titan-Citratspezies hingegen wurden bereits umfangreich untersucht [Deng et al. 2004, Collins et al. 2005, Kefalas et al. 2005, Deng et al. 2007]. Der Großteil der möglichen Titan-Citratverbindungen wird von mehrkernigen Verbindungen gebildet. Es sind jedoch auch monomere Titancitrate bekannt, die in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedlich viele negative Ladungen tragen und eine entsprechend starke Absorption an Anionentauschern zeigen müssten. Aus diesem Grund wurden hier  $K_D$ -Werte für eine  $^{45}\text{Ti}$ -Citratmischung bei definierten pH-Werten von 4,5 bzw. 6 bestimmt. Zur Untersuchung des Einflusses von Chlorid-Ionen, wurde für eine Versuchsreihe der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure, für eine zweite mit halbkonzentrierter Ameisensäure eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 graphisch dargestellt. Hierbei ist festzustellen, dass die Titanspezies, die mit Salzsäure auf den jeweiligen pH-Wert eingestellt wurde, über den gesamten betrachteten pH-Bereich im Bereich der experimentellen Unsicherheit keine Bindung mit dem Anionentauscherharz zeigte. Die auf die selber Weise mit Ameisensäure eingestellten Spezies hingegen zeigen klar von 0 verschiedene Verteilungskoeffizienten. Die Retention steigt deutlich mit dem pH-Wert an.

**Tabelle 42:** Experimentelle  $K_D$ -Werte und theoretische Ladungen von Ti-Citratspezies bei definiertem pH-Wert.

pH	$K_D$ (kein $\text{Cl}^-$ )	Verhältnis der $K_D$ - Werte (bezogen auf den Wert bei pH 4)	Th. Ladung der Spezies [Collins et al. 2005]	Ladungs-Verhältnis (bezogen auf den Wert bei pH 4)
4	$5,5 \pm 1,3$	$1 \pm 0,3$	$-2 \pm 0,5$	$1 \pm 0,4$
5	$9,4 \pm 1,6$	$1,7 \pm 0,5$	$-4 \pm 0,5$	$2 \pm 0,6$
6	$21,2 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,9$	$-8 \pm 0,5$	$4 \pm 1,0$



**Abbildung 65:** Verteilungskoeffizienten des  $^{45}\text{Ti}$ -Citrat-Gemischs an 'DOWEX 1X8' in Abhängigkeit des pH-Werts und der Chlorid-Konzentration.

Vergleicht man nun die Verhältnisse der  $K_D$ -Werte der jeweiligen pH-Werte mit den Verhältnissen der Ladungen der postulierten Spezies (siehe Tabelle 42), so ergibt sich im Rahmen der Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung. Die Unsicherheit der theoretischen Ladung ist in der gleichzeitigen Präsenz mehrerer Titancitrat-Spezies begründet [Collins et al. 2005].

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Es existieren  $^{45}\text{Ti}$ -Citratkomplexe in sauren Medien, jedoch nur in Abwesenheit von Chlorid-Ionen. Daraus folgt, dass Vävere und Welch nicht  $^{45}\text{Ti}$ -Citrat in ihre Versuchstiere injizierten, sondern ein Gemisch aus Ammoniumcitrat und vermutlich  $^{45}\text{TiOCl}_2$  [Comba und Merbach 1987, Ishiwata et al. 1991], das als vorherrschend postulierte Spezies von Ti(IV) in geringen Konzentrationen in wässrigen Lösungen vorliegt. Dementsprechend können diese Ergebnisse, wie auch die von Salber et al (2010), die auf einer ähnlichen Versuchsdurchführung beruhten, dahin gehend interpretiert werden, dass die gefundenen Hinweise auf eine Anreicherung von  $^{45}\text{Ti}$  im Gehirn unabhängig von der Zitronensäurekonzentration in der injizierten Lösung ist.

## 5. Zusammenfassung

Das Interesse an alternativen Positronenstrahlern für die molekulare Bildgebung ist in den vergangenen Jahren verstärkt angestiegen. Besonders zur Untersuchung von langsamen (patho)physiologischen Prozessen und in Hinblick auf die personalisierte Behandlung im Sinne des Theranostik-Konzepts werden Nuklide mit längerer Halbwertszeit benötigt. Im Zuge dieser Arbeit wurde deshalb die Herstellung der potentiellen PET-Nuklide  $^{45}\text{Ti}$  (3,08 h),  $^{43}\text{Sc}$  (3,89 h) und  $^{44\text{g}}\text{Sc}$  (3,92 h) untersucht. Hierbei standen neben den Zerfallseigenschaften von  $^{45}\text{Ti}$  vor allem die nuklearen Kernreaktionsdaten für die Produktion der genannten Nuklide im Vordergrund.

Eine experimentelle Bestimmung der Teilchenenergie wurde unabhängig vom Teilchenfluss jeweils für protonen-, deutronen- und  $\alpha$ -induzierte Kernreaktionen über große Energiebereiche durch die Nutzung von Monitornuklidverhältnissen ermöglicht. Zusätzlich wurden die Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Cu}(\text{p},\text{x})^{61}\text{Cu}$  Kernreaktionen bestimmt, die eine wichtige Ergänzung der bestehenden Monitorreaktionen an natürlichem Kupfer darstellt. Darüber hinaus konnte der Geltungsbereich der  $^{\text{nat}}\text{Ti}(\text{d},\text{x})^{48}\text{V}$ -Monitorreaktion um 25 MeV von 50 bis auf 75 MeV erweitert werden.

Für die Aufklärung optimaler Produktionswege zur Erstellung von  $^{43}\text{Sc}$  und  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$ , welche kein angereichertes Targetmaterial erfordern, wurden umfassende Untersuchungen der protonen-, deutronen- und von  $\alpha$ -Teilchen induzierten Kernreaktionen an natürlichem Calcium sowie der  $^{\text{nat}}\text{K}(\alpha,\text{x})$ -Kernreaktionen durchgeführt.

Die Datenlage aller untersuchten Kernreaktionen konnte auf Grund der durchgeführten reproduzierbaren und genauen experimentellen Energiebestimmung mit Monitornuklidverhältnissen verbessert werden. Erstmals wurden die Wirkungsquerschnitte der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{d},\text{x})$ -Kernreaktionen zu  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  und  $^{43}\text{K}$  sowie der  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\text{p},\text{x})^{47}\text{Sc}$  Kernreaktion gemessen. Für eine Produktion von  $^{44\text{m}+\text{g}}\text{Sc}$  mit großen Ausbeuten ohne relevante langlebige Verunreinigungen konnte keine effiziente Methode gefunden werden.

Die kritische Betrachtung des  $^{44}\text{Ti}/^{44\text{g}}\text{Sc}$ -Generators ergibt, dass diese Methode einen hohen apparativen Aufwand mit sich bringt, was sie störungsanfällig macht, und



## Zusammenfassung

darüber hinaus auf Grund der geringen Produktionsausbeute von  $^{44}\text{Ti}$  am Zyklotron auch äußerst kostenintensiv ist.

Bezüglich der Produktion des  $^{43}\text{Sc}$  zeigt die  $^{\text{nat}}\text{Ca}(\alpha, x)^{43}\text{Sc}$  Kernreaktion die besten Ergebnisse für die Produktion  $\beta^+$ -aktiver Scandiumisotope. Im idealen Energiebereich von 5 bis 16 MeV Projektilenergie können etwa 128 MBq/ $\mu\text{Ah}$   $^{43}\text{Sc}$  bei vernachlässigbar geringem Anteil von Nebenprodukten erzeugt werden. Dieses Radionuklid ist zu empfehlen, wenn ein PET-Scandiumisotop für eine diagnostische Anwendung, etwa in Kombination mit dem Therapienuklid  $^{47}\text{Sc}$ , eingesetzt werden soll. Die zu empfehlende Produktionsroute benötigt lediglich natürliches Material, wodurch der apparative und finanzielle Aufwand, im Vergleich zu der komplexen und kostenintensiven Wiederaufbereitung von angereichertem Targetmaterial, deutlich reduziert wird.

Das n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  wurde im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einem ionenchromatographischen Verfahren aus einem Scandiumtarget abgetrennt, was die Herstellung nahezu masseloser Messpräparate ermöglichte. Durch die Messung dieser Präparate mit Röntgen- und  $\gamma$ -Spektrometrie sowie  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung konnte erstmals experimentell die absolute Positronen-Emissionswahrscheinlichkeit von  $^{45}\text{Ti}$  mit  $85,7\% \pm 2,2\%$  bestimmt werden. Ein Ergebnis, das in überraschend guter Übereinstimmung mit dem bislang publizierten Wert von  $84,80\% \pm 0,17\%$  steht, welcher lediglich auf theoretischen Annahmen basierte. Für die Intensitäten der vier stärksten  $\gamma$ -Linien ergaben sich auf Basis zuvor bestimmter relativer Werte absolute Daten bei 720,2 keV ( $0,117\% \pm 0,006\%$ ), 1237,1 keV ( $0,016 \pm 0,005\%$ ), 1408,6 keV ( $0,069 \pm 0,007\%$ ) und 1662,4 keV ( $0,003 \pm 0,004\%$ ), die im Vergleich zur bisherigen Literatur um 30% niedriger liegen. Der hier gefundene Datensatz wird als wesentlich belastbarer bewertet, da die radiochemisch saubere Abtrennung von n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  die Herstellung von Messpräparaten ermöglichte, die durch einander ergänzende Messtechniken reproduzierbare Ergebnisse ergaben.

Für die Bewertung der Produktionsmöglichkeiten von  $^{45}\text{Ti}$  und  $^{44}\text{Ti}$  wurden die protoneninduzierten Kernreaktionen an natürlichem Scandium im Energiebereich von 6 - 30 MeV untersucht und die Wirkungsquerschnitte für die Bildung der Titanisotope und der Hauptnebenprodukte  $^{44\text{m}+g}\text{Sc}$  und  $^{43}\text{Sc}$  ermittelt. Auf Basis dieser Daten wurden die integralen Ausbeuten als Funktion der Teilchenenergie ermittelt. Damit ergeben sich für  $^{45}\text{Ti}$  ideale Produktionsbereiche von 12,5 bis 5 MeV; bzw. im Fall

## Zusammenfassung

des  $^{44}\text{Ti}$  von 12 bis 30 MeV. Mit diesen Parametern können bis zu 1,15 GBq/ $\mu\text{Ah}$   $^{45}\text{Ti}$  bzw. 1,4 kBq  $^{44}\text{Ti}$  erzeugt werden.

Zur Isolierung des n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  von der Scandiummatrix wurden Verteilungskoeffizienten für das extraktionschromatographische Harz 'DGA normal' bestimmt und die idealen Trennbedingungen ermittelt. Auf diese Weise war es möglich,  $^{45}\text{Ti}$  quantitativ abzutrennen und in kleinen Volumina zu isolieren. Ein weiterführendes Trennverfahren wurde mit dem Anionentauscher 'DOWEX 1X8' untersucht, das als Vortrennung die Isolierung von 'DGA normal' ergänzt und den apparativen Aufwand deutlich verringert.

In früheren Arbeiten wurden nicht näher definierte  $^{45}\text{Ti}$ -Citrat Gemische für *in vivo* Markierungen von Transferrin eingesetzt. Erste genaue Untersuchungen mittels der hier entwickelten chromatographischen Verfahren mit dem Anionentauscher 'DOWEX 1X8' in salz- bzw. ameisensauren Medium zeigen deutlich, dass  $^{45}\text{Ti}$  in diesem Gemisch als kationische oder neutrale Spezies vorliegt, und nicht in Form von  $^{45}\text{Ti}$ -Citratkomplexen. Dies legt nahe, dass n.c.a.  $^{45}\text{Ti}$  im salzsauren Medium der Trennung wie zuvor postuliert wurde hauptsächlich als Titanylchlorid vorliegt und keine Citratkomplexe bildet.

## 6. Literaturverzeichnis

Al-Saleh, F. S., Al-Harbi, A. A. und Azzam, A. *Excitation functions of proton induced nuclear reactions on natural copper using a medium-sized cyclotron*. Radiochimica Acta. 94: 391-396, (2006).

Aleksandrov, V. N., Semenova, M. P. und Semenov, V. G. *Production cross section of radionuclides in (p, x) reactions at copper and nickel nuclei*. Soviet Atomic Energy 62(6): 478-481, (1987).

ANSI. *American National Standard for Calibration and Use of Germanium Spectrometers for the Measurement of Gamma-Ray Emission Rates of Radionuclides*. New York, USA, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., (1999).

Baum, R. P. und Kulkarni, H. R. *THERANOSTICS: From Molecular Imaging Using Ga-68 Labeled Tracers and PET/CT to Personalized Radionuclide Therapy - The Bad Berka Experience*. Theranostics 2(5), (2012).

Bethe, H. *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Annalen der Physik 397(3): 325-400, (1930).

Blessing, G., Bräutigam, W., Böge, H. G., Gad, N., Scholten, B. und Qaim, S. M. *Internal irradiation system for excitation function measurement via the stacked-foil technique*. Applied Radiation and Isotopes 46(9): 955-960, (1995).

Bryan, J. C. *Introduction to Nuclear Science*. Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, (2013).

Buchholz, M., Spahn, I., Scholten, B. und Coenen, H. H. *Cross-section measurements for the formation of manganese-52 and its isolation with a non-hazardous eluent*. Radiochimica Acta 101(8): 491-499, (2013).

Cohen, B. L., Newman, E. und Handley, T. H. *(p,2n) and (p,2p) Cross Sections in Medium Weight Elements*. Physical Review 99(3): 723-727, (1955).

Collins, J. M., Uppal, R., Incarvito, C. D. und Valentine, A. M. *Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions*. Inorganic Chemistry 44(10): 3431-3440, (2005).

Comba, P. und Merbach, A. *The titanyl question revisited*. Inorganic Chemistry 26(8): 1315-1323, (1987).

Cutler, C. S., Hennkens, H. M., Sisay, N., Huclier-Markai, S. und Jurisson, S. S. *Radiometals for Combined Imaging and Therapy*. Chemical Reviews 113(2): 858-883, (2012).

Daraban, L., Rebeles, A. R., Hermanne, A., Tarkanyi, F. und Takacs, S. *Study of the excitation functions for  $^{43}\text{K}$ ,  $^{43,44,44\text{m}}\text{Sc}$  and  $^{44}\text{Ti}$  by proton irradiation on  $^{45}\text{Sc}$  up to 37 MeV*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 267(5): 755-759, (2009).

de Waal, T. J., Peisach, M. und Pretorius, R. *Activation cross sections for proton-induced reactions on calcium isotopes up to 5.6 MeV*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 33(9): 2783-2789, (1971).

Deng, Y.-F., Jiang, Y.-Q., Hong, Q.-M. und Zhou, Z.-H. *Speciation of water-soluble titanium citrate: Synthesis, structural, spectroscopic properties and biological relevance*. Polyhedron 26(8): 1561-1569, (2007).

Deng, Y.-F., Zhou, Z.-H. und Wan, H.-L. *pH-Dependent Isolations and Spectroscopic, Structural, and Thermal Studies of Titanium Citrate Complexes*. Inorganic Chemistry 43(20): 6266-6273, (2004).

Eger, S., Immel, T. A., Claffey, J., Müller-Bunz, H., Tacke, M., Groth, U. und Huhn, T. *Titanocene Difluorides with Improved Cytotoxic Activity*. Inorganic Chemistry 49(4): 1292-1294, (2010).

Ejnisman, R., Goldman, I. D., Pascholati, P. R., da Cruz, M. T. F., Oliveira, R. M., Norman, E. B., Zlimen, I., Wietfeldt, F. E., Larimer, R. M., Chan, Y. D., Lesko, K. T. und García, A. *Cross sections for  $\text{Sc-}^{45}(\text{p},2\text{n})\text{Ti-}^{44}$  and related reactions*. Physical Review C 54(4): 2047-2050, (1996).

Filosofov, D. V., Loktionova, N. S. und Rösch, F. A  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  radionuclide generator for potential application of  $^{44}\text{Sc}$ -based PET-radiopharmaceuticals. Radiochimica Acta. 98: 149, (2010).

Finn, R. D., Macapinlac, H., Humm, J., Pentlow, K., McDevitt, M., Tjuvajev, J., Blasberg, R., Scheinberg, D., Larson, S. und Zweit, J. Application of pet radionuclides for nuclear medicine targeted therapies. AIP Conference Proceedings 392(1): 1345-1348, (1997).

Gagnon, K., Avila-Rodriguez, M. A., Wilson, J. und McQuarrie, S. A. Experimental deuteron cross section measurements using single natural titanium foils from 3 to 9 MeV with special reference to the production of  $^{47}\text{V}$  and  $^{51}\text{Ti}$ . Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 268(9): 1392-1398, (2010).

Gföller, D. und Flammersfeld, A. Elektroneneinfang beim Zerfall des  $\text{Ti}^{45}$ . Zeitschrift für Physik 187(5): 490-494, (1965).

Gleason, G. I. A positron cow. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes 8(2-3): 90-94, (1960).

Greene, M. W. und Hillman, M. A scandium generator. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes 18(7): 540-541, (1967).

Greer, K. L., Jaszczak, R. J. und Coleman, R. E. An overview of a camera-based SPECT system. Medical Physics 9(4): 455-463, (1982).

Grütter, A. Excitation functions for radioactive isotopes produced by proton bombardment of Cu and Al in the energy range of 16 to 70 MeV. Nuclear Physics A 383(1): 98-108, (1982).

Heppeler, A., Froidevaux, S., Eberle, A. N. und Maecke, H. R. Receptor Targeting for Tumor Localisation and Therapy with Radiopeptides. Current Medicinal Chemistry 7(9), (2000).

Herzog, H., Coenen, H. H., Kuwert, T., Langen, K. J. und Feinendegen, L. E. Quantification of the whole-body distribution of PET radiopharmaceuticals, applied to 3-N-([ $^{18}\text{F}$ ]fluoroethyl)spiperone. European Journal of Nuclear Medicine 16(2): 77-83, (1990).

Hevesy, G. *The Absorption and Translocation of Lead by Plants: A Contribution to the Application of the Method of Radioactive Indicators in the Investigation of the Change of Substance in Plants*. Biochem. J. 17(4-5): 439-445, (1923).

Hollemann, A. F. und Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin Deutschland; New York, USA, Walter de Gruyter, (1995).

Howard, A. J., Jensen, H. B., Rios, M., Fowler, W. A. und Zimmerman, B. A. *Measurement and Theoretical Analysis of Some Reaction Rates of Interest in Silicon Burning*. Astrophysical Journal 188: 131-140, (1974).

Huclier-Markai, S., Kerdjoudj, R., Alliot, C., Bonraisin, A. C., Michel, N., Haddad, F. und Barbet, J. *Optimization of reaction conditions for the radiolabeling of DOTA and DOTA-peptide with  $^{44m/44}\text{Sc}$  and experimental evidence of the feasibility of an in vivo PET generator*. Nuclear Medicine and Biology(0), (2013).

Huclier-Markai, S., Sabatie, A., Ribet, S., Kubíček, V., Paris, M., Vidaud, C., Hermann, P. und Cutler, C. S. *Chemical and biological evaluation of scandium(III)-polyaminopolycarboxylate complexes as potential PET agents and radiopharmaceuticals*. Radiochimica Acta 99(10): 653-662, (2011).

Immel, T. A., Groth, U., Huhn, T. und Öhlschläger, P. *Titanium Salan Complexes Displays Strong Antitumor Properties In Vitro and In Vivo in Mice*. PLoS ONE 6(3): e17869, (2011).

Ishii, C. und Takahashi, K. *A Gamma Ray in  $Ti^{45}$  Decay*. Journal of the Physical Society of Japan 15(4): 736-737, (1960).

Ishiwata, K., Ido, T., Monma, M., Murakami, M., Fukuda, H., Kameyama, M., Yamada, K., Endo, S., Yoshioka, S., Sato, T. und Matsuzawa, T. *Potential radiopharmaceuticals labeled with titanium-45*. Applied Radiation and Isotopes 42(8): 707-712, (1991).

Iyengar, K. V. K., Gupta, S. K., Sekharan, K. K., Mehta, M. K. und Divatia, A. S. *Fluctuations in the integrated cross section of the reaction  $^{45}\text{Sc}(p, n)^{45}\text{Ti}$* . Nuclear Physics A 96(3): 521-528, (1967).

Jødal, L., Le Loirec, C. und Champion, C. *Positron range in PET imaging: an alternative approach for assessing and correcting the blurring*. Physics in Medicine and Biology 57(12): 3931, (2012).

Jung, P. Cross sections for the production of helium and long-living radioactive isotopes by protons and deuterons. *Conference on Nuclear Data for Science and Technology*. Julich, Deutschland: 352, (1991).

Kakihana, M., Tada, M., Shiro, M., Petrykin, V., Osada, M. und Nakamura, Y. *Structure and Stability of Water Soluble  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$* . Inorganic Chemistry 40(5): 891-894, (2001).

Keedy, C. R., Haskin, L., Wing, J. und Huizenga, J. R. *Isomer ratios for the  $^{41}\text{K}(\alpha, n)^{44,44m}\text{Sc}$  and  $^{55}\text{Mn}(\alpha, n)^{58,58m}\text{Co}$  reactions*. Nuclear Physics 82(1): 1-15, (1966).

Kefalas, E. T., Panagiotidis, P., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mavromoustakos, T. und Salifoglou, A. *Mononuclear Titanium(IV)-Citrate Complexes from Aqueous Solutions: pH-Specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)-Citrate Speciation*. Inorganic Chemistry 44(8): 2596-2605, (2005).

Khandaker, M. U., Haba, H., Kanaya, J. und Otuka, N. *Excitation functions of (d,x) nuclear reactions on natural titanium up to 24 MeV*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 296(0): 14-21, (2013).

Kharkar, D. P. und Patel, C. C. *Oxalates of titanium*. Journal of the Indian Institute of Science 39(1): 41-48, (1957).

Krajewski, S., Cydzik, I., Abbas, K., Bulgheroni, A., Simonelli, F., Holzwarth, U. und Bilewicz, A. *Cyclotron production of  $^{44}\text{Sc}$  for clinical application*. Radiochimica Acta 101(5): 333-338, (2013).

Kuhn, S. *Bestimmung der Positronen- und Gamma-Emissionswahrscheinlichkeit beim Zerfall von Titan-45* Diplomarbeit, (2011).

Laforest, R., Rowland, D. J. und Welch, M. J. *MicroPET imaging with nonconventional isotopes*. Nuclear Science, IEEE Transactions on 49(5): 2119-2126, (2002).

Lederer, C. M., Hollander, J. H. und Perlman, I. *Table of Isotopes*. New York, USA, Jon Wiley & Sons, (1967).

Levkovskij, V. N. *Activation cross section nuclides of average masses ( $A=40-100$ ) by protons and alpha-particles with average energies ( $E=10-50$  MeV)*. Moskau, (1991).

Lieser, K. H. *Chemical viewpoints for the development of radionuclide generators*. Radiochimica Acta 23(2): 57-78, (1976).

Lieser, K. H. *Einführung in die Kernchemie 3., neubearbeitete Auflage*. Weinheim, Deutschland, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1991).

Loktionova, N. *Development and evaluation of a  $^{44}\text{Ti}$ - $^{44}\text{Sc}$  radionuclide generator and labeling of biomolecules with  $^{44}\text{Sc}$  and  $^{68}\text{Ga}$  for PET imaging* Dissertation, Universität Mainz, (2010).

Loveland, W. D., Morrisey, D. J. und Seaborg, G. T. *Modern Nuclear Chemistry*. Hoboken, USA, Jon Wiley & Sons, Inc., (2006).

Lubberink, M. und Herzog, H. *Quantitative imaging of  $^{124}\text{I}$  and  $^{86}\text{Y}$  with PET*. European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging 38 Suppl 1: S10-18, (2011).

Majkowska-Pilip, A. und Bilewicz, A. *Macrocyclic complexes of scandium radionuclides as precursors for diagnostic and therapeutic radiopharmaceuticals*. Journal of Inorganic Biochemistry 105(2): 313-320, (2011).

Matsuo, T. und Sugihara, T. T. *Evidence for low-momentum-transfer process in  $K^{41}(\alpha, n)\text{Sc}^{44m,g}$  reactions from range measurements of products*. Canadian Journal of Chemistry 39(3): 697-705, (1961).

McCormick, G. H., Blosser, H. G., Cohen, B. L. und Newman, E. *( $p$ ,  $\text{He}^3$ ) and ( $p$ ,  $t$ ) cross-section measurements*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 2(5-6): 269-270, (1956).

McGee, T., Rao, C. L., Saha, G. B. und Yaffe, L. *Nuclear interactions of  $^{45}\text{Sc}$  and  $^{68}\text{Zn}$  with protons of medium energy*. Nuclear Physics A 150(1): 11-29, (1970).



Merrill, J. C., Lambrecht, R. M. und Wolf, A. P. *Cyclotron isotopes and radiopharmaceuticals—XXIV. Titanium-45*. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes 29(2): 115-116, (1978).

Michel, R., Bodemann, R., Busemann, H., Daunke, R., Gloris, M., Lange, H. J., Klug, B., Krins, A., Leya, I., Lüpke, M., Neumann, S., Reinhardt, H., Schnatz-Büttgen, M., Herpers, U., Schiek, T., Sudbrock, F., Holmqvist, B., Condé, H., Malmberg, P., Suter, M., Dittrich-Hannen, B., Kubik, P. W., Synal, H. A. und Filges, D. *Cross sections for the production of residual nuclides by low- and medium-energy protons from the target elements C, N, O, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Ba and Au*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 129(2): 153-193, (1997).

Mills, S. J., Steyn, G. F. und Nortier, F. M. *Experimental and theoretical excitation functions of radionuclides produced in proton bombardment of copper up to 200 MeV*. Applied Radiation and Isotopes 43(8): 1019-1030, (1992).

Mitchell, L. W., Anderson, M. R., Kennett, S. R. und Sargood, D. G. *Cross sections and thermonuclear reaction rates for  $^{42}\text{Ca}(p,\gamma)^{43}\text{Sc}$ ,  $^{44}\text{Ca}(p,\gamma)^{45}\text{Sc}$ ,  $^{44}\text{Ca}(p,n)^{44}\text{Sc}$  and  $^{45}\text{Sc}(p,n)^{45}\text{Ti}$* . Nuclear Physics A 380(2): 318-334, (1982).

Nelson, F., Murase, T. und Kraus, K. A. *Ion exchange procedures: I. Cation exchange in concentration HCl and HClO<sub>4</sub> solutions*. Journal of Chromatography A 13(0): 503-535, (1964).

Piel, H., Qaim, S. M. und Stöcklin, G. *Excitation functions of (p,xn)-reactions on natural nickel and highly enriched nickel-62: possibility of production of medically important radioisotope copper-62 at a small cyclotron*. Radiochimica Acta 57(1): 1-6, (1992).

Połosak, M., Piotrowska, A., Krajewski, S. und Bilewicz, A. *Stability of  $^{47}\text{Sc}$ -complexes with acyclic polyamino-polycarboxylate ligands*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 295(3): 1867-1872, (2013).

Porter, F. T., Freedman, M. S., Wagner, F. und Orlandini, K. A. *Low-Intensity Branches in the Ti-45 Decay*. Physical Review 146(3): 774-780, (1966).

Pourmand, A. und Dauphas, N. *Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry*. Talanta 81(3): 741-753, (2010).

Pritychenko, B. und Sonzogni, A. *Q-Value Calculator (QCalc)*, NNDC, Brookhaven National Laboratory (2012).

Pruszyński, M., Loktionova, N. S., Filosofov, D. V. und Rösch, F. *Post-elution processing of  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  generator-derived  $^{44}\text{Sc}$  for clinical application*. Applied Radiation and Isotopes 68(9): 1636-1641, (2010).

Qaim, S. M. *The present and future of medical radionuclide production*. Radiochimica Acta 100: 635-651, (2012).

Qaim, S. M. und Coenen, H. H. *Produktion pharmazeutisch relevanter Radionuklide: An Reaktoren und Zyklotronen*. Pharmazie in unserer Zeit 34(6): 460-466, (2005).

Qaim, S. M., Sudár, S., Scholten, B., Koning, A. J. und Coenen, H. H. *Evaluation of excitation functions of  $^{100}\text{Mo}(p,d+pn)^{99}\text{Mo}$  and  $^{100}\text{Mo}(p,2n)^{99m}\text{Tc}$  reactions: Estimation of long-lived Tc-impurity and its implication on the specific activity of cyclotron-produced  $^{99m}\text{Tc}$* . Applied Radiation and Isotopes 85(0): 101-113, (2014).

Renisch, D., Beyer, T., Blaum, K., Block, M., Düllmann, C. E., Eberhardt, K., Eibach, M., Nagy, S., Neidherr, D., Nörtershäuser, W. und Smorra, C. *Targets on superhydrophobic surfaces for laser ablation ion sources*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 676(0): 84-89, (2012).

Riley, C., Ueno, K. und Linder, B. *Cross Sections and Isomer Ratios for the  $K-41(\alpha,n)\text{Sc}-44m,44g$  Reaction*. Physical Review 135(6B): B1340-B1344, (1964).

Rösch, F., Qaim, S. M. und Stöcklin, G. *Nuclear data relevant to the production of the positron emitting radioisotope yttrium-86 via the  $^{86}\text{Sr}(p,n)$ - and  $^{nat}\text{Rb}(3\text{He},xn)$ -processes*. Radiochimica Acta 61(1): 1-8, (1993).

Ruth, T. J. *The uses of radiotracers in the life sciences*. Reports on Progress in Physics 72(1): 016701, (2009).

Salber, D., Manuelpillai, J., Spahn, I., Klein, S., Uhlenbrock, F., Palm, C., Matusch, A., Becker, S., Langen, K. J. und Coenen, H. H. *Ti-45-cations as potential PET*

*tracers for cerebral neurodegeneration*. Nuclear Medicine and Biology 37(6): 726-726, (2010).

Schmidt, K. C. und Smith, C. B. *Resolution, sensitivity and precision with autoradiography and small animal positron emission tomography: implications for functional brain imaging in animal research*. Nuclear Medicine and Biology 32(7): 719-725, (2005).

Scott, A. F., Morton, A. J., Tingwell, C. I. W., Tims, S. G., Hansper, V. Y. und Sargood, D. G. *Cross sections and thermonuclear reaction rates for  $^{41}\text{K}(\alpha, n)^{44}\text{Sc}$  and  $^{41}\text{K}(\alpha, p)^{44}\text{Ca}$* . Nuclear Physics A 523(2): 373-385, (1991).

Skarnemark, G. Solvent Extraction an Ion Exchange in Radiochemistry. *Handbook of Nuclear Chemistry*. A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár und G. L. Molnár. Dordrecht, Niederlande, Kluwer Academic Publishers. 5, (2003).

Sofou, S. *Radionuclide carriers for targeting of cancer*. International Journal of Nanomedicine 3(2): 181-199, (2008).

Spahn, I. *Radiochemical Studies Related to the Development of New Routes of some Diagnostic and Therapeutic Radionuclides* Dissertation, Universität zu Köln, (2007).

Sternheimer, R. M. *Density Effect for the Ionization Loss of Charged Particles*. Physical Review 145(1): 247-250, (1966).

Stolz, W. *Radioaktivität Grundlagen - Messung - Anwendung*. Wiesbaden, Deutschland, B. G. Teubner Verlag, (2005).

Takács, S., Király, B., Tárkányi, F. und Hermanne, A. *Evaluated activation cross sections of longer-lived radionuclides produced by deuteron induced reactions on natural titanium*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 262(1): 7-12, (2007).

Takács, S., Sonck, M., Scholten, B., Hermanne, A. und Tárkányi, F. *Excitation functions of deuteron induced nuclear reactions on  $^{nat}\text{Ti}$  up to 20 MeV for monitoring deuteron beams*. Applied Radiation and Isotopes 48(5): 657-665, (1997).

Takács, S., Szelecsényi, F., Tárkányi, F., Sonck, M., Hermanne, A., Shubin, Y., Dityuk, A., Mustafa, M. G. und Youxiang, Z. *New cross-sections and intercomparison*

*of deuteron monitor reactions on Al, Ti, Fe, Ni and Cu.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 174(3): 235-258, **(2001)**.

Tang, L. *Radionuclide production and yields at Washington University School of Medicine.* Quarterly Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging 52(2): 121-133, **(2008)**.

Tárkányi, F. T., Takács, S., Gul, K., Hermanne, A., Mustafa, M. G., Nortier, M., Obložinský, P., Qaim, S. M., Scholten, B., Shubin, Y. N. und Zhuang, J. Monitor reactions, in Charged particle cross section database for medical radioisotope production. *IAEA-TECDOC-1211*. Wien, Österreich, International Atomic Energy Agency, **(2001)**.

Thomas, R. G. J. und Bartolini, W. *Excitation functions for (p, n) and (p, 2n) interactions in Sc, Cr, Mo, Cd and W between 8 and 14 MeV.* Nuclear Physics A 106(2): 323-336, **(1967)**.

Thompson, C. J. *The effects of detector material and structure on PET spatial resolution and efficiency.* Nuclear Science, IEEE Transactions on 37(2): 718-724, **(1990)**.

Vāvere, A. L., Laforest, R. und Welch, M. J. *Production, processing and small animal PET imaging of titanium-45.* Nuclear Medicine and Biology 32(2): 117-122, **(2005a)**.

Vavere, A. L. und Welch, M. J. *Preparation, Biodistribution, and Small Animal PET of <sup>45</sup>Ti-Transferrin.* Journal of Nuclear Medicine 46(4): 683-690, **(2005b)**.

Vlieks, A. E., Cheng, C. W. und King, J. D. *Cross section and stellar reaction rates for the <sup>42</sup>Ca(p, γ) reaction.* Nuclear Physics A 309(3): 506-514, **(1978)**.

Walter, R. I. *Anion exchange studies of Sc(III) and V(IV). Separation of scandium, titanium and vanadium.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 6(1): 58-62, **(1958)**.

Weinreich, R., Schult, O. M. und Stöcklin, G. *Production of <sup>123</sup>I via the <sup>127</sup>I(d,6n)<sup>123</sup>Xe(β<sup>+</sup>,EC)<sup>123</sup>I process.* The International Journal of Applied Radiation and Isotopes 25(11-12): 535-543, **(1974)**.

Williams, I. R. und Fulmer, C. B. *Excitation Functions for Radioactive Isotopes Produced by Protons below 60 MeV on Al, Fe, and Cu*. Physical Review 162(4): 1055-1061, (1967).

Williamson, C. F., Boujot, J. P. und Picard, J. *Tables of range and stopping power of chemical elements for charged particles of energy 0.05 to 500 Mev*. Rapport CEA-R - France, Commissariat a l'Energie Atomique 3042: 2239-2296, (1966).

Yashima, H., Uwamino, Y., Sugita, H., Nakamura, T., Ito, S. und Fukumura, A. *Projectile dependence of radioactive spallation products induced in copper by high-energy heavy ions*. Physical Review C 66(4): 044607 044601-044611, (2002).

Zuk, W. M., Davidson, W. F., Najam, M. R. und Awal, M. A. *The decay of  $^{45}\text{Ti}$  to  $^{45}\text{Sc}$* . Zeitschrift für Physik 242(2): 93-101, (1971).

Zweifel, P. F. *Allowed Capture-Positron Branching Ratios*. Physical Review 107(1): 329-330, (1957).

## 7. Anhang

### 7.1 Radioaktivstandardpräparate zur Kalibrierung

In Tabelle 43 sind die für die Kalibrierung der HPGe- $\gamma$ -Detektoren verwendeten Referenzstrahler aufgeführt. Tabelle 44 gibt eine Übersicht über die Standards, die zur Kalibrierung des Röntgendetektors verwendet wurden.

**Tabelle 43:** Standardpräparate zur Energie- und Effizienzkalibrierung der HPGe- $\gamma$ -Detektoren.

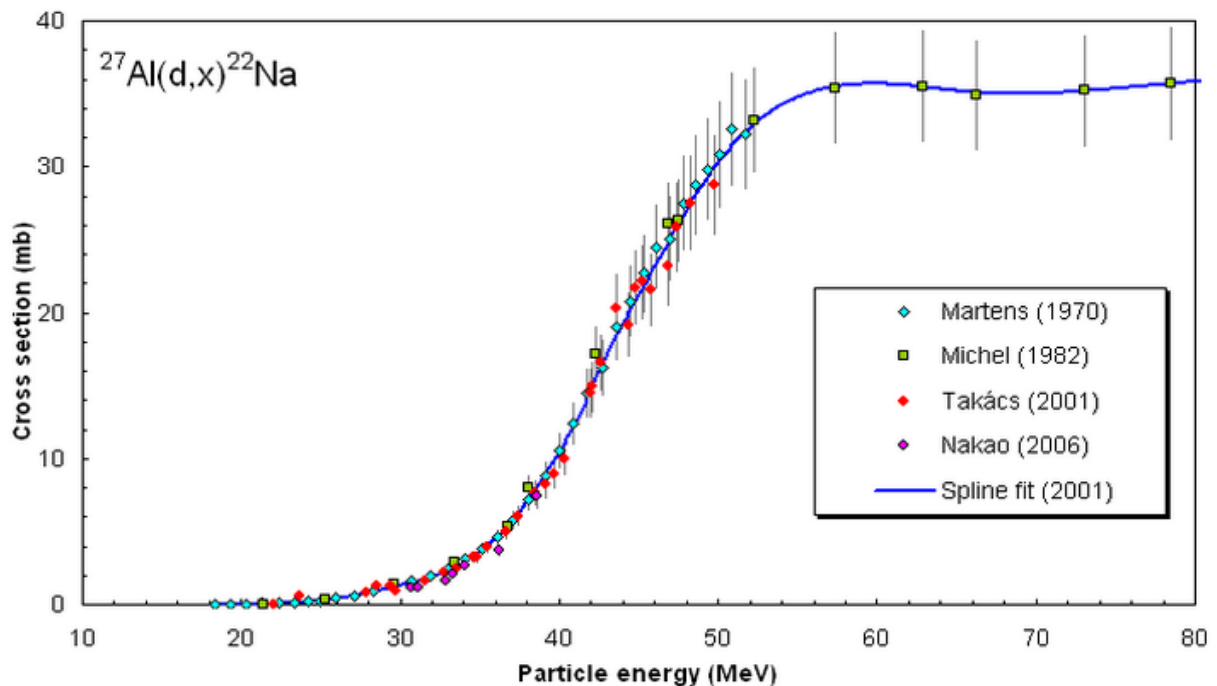
Nuklid	Referenznummer	Hersteller (Ort, Land)
$^{133}\text{Ba}$	1R194	Amersham Ltd. (Amersham, UK)
$^{241}\text{Am}$	LY365	Amersham Ltd. (Amersham, UK)
$^{133}\text{Ba}$	LY366	Amersham Ltd. (Amersham, UK)
$^{57}\text{Co}$	LY368	Amersham Ltd. (Amersham, UK)
$^{60}\text{Co}$	LY369	Amersham Ltd. (Amersham, UK)
$^{152}\text{Eu}$	440-88	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{152}\text{Eu}$	371-83	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{226}\text{Ra}$	404-84	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{226}\text{Ra}$	DW539	Amersham Ltd. (Amersham, UK)
Multi-Element $^{241}\text{Am}$ , $^{57}\text{Co}$ , $^{60}\text{Co}$ , $^{109}\text{Cd}$ , $^{137}\text{Cs}$	PK-151	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
Multi-Element $^{241}\text{Am}$ , $^{57}\text{Co}$ , $^{60}\text{Co}$ , $^{109}\text{Cd}$ , $^{137}\text{Cs}$	PK-152	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)

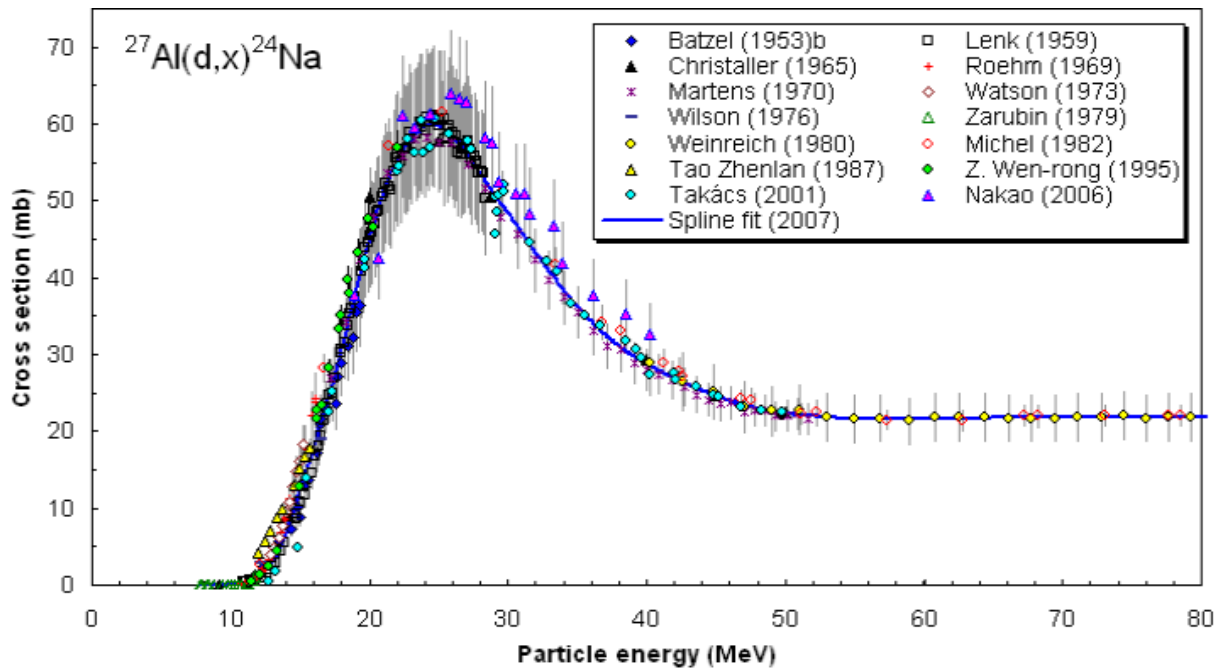
**Tabelle 44:** Standardpräparate zur Energie- und Effizienzkalibrierung der Röntgen-Detektoren.

Nuklid	Referenznummer	Hersteller (Ort, Land)
$^{241}\text{Am}$	RC-824	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{133}\text{Ba}$	RC-825	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{55}\text{Fe}$	RC-826	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{210}\text{Pb}$	RC-827	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)
$^{93\text{m}}\text{Nb}$	RC-828	Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Braunschweig, Deutschland)

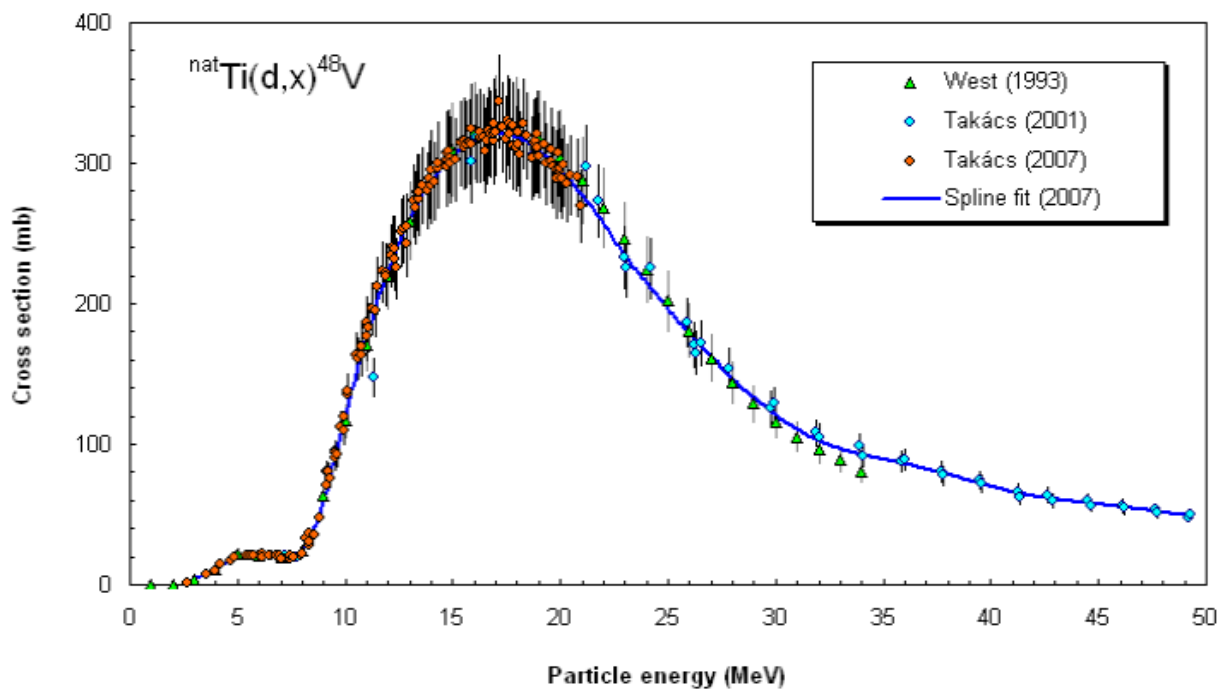
## 7.2 Verwendete Monitorreaktionen

Für die Bestimmung der Teilchenflüsse und Projektilenergien wurden eine Reihe von evaluierten Monitorreaktionen [Tárkányi et al. 2001] verwendet. Die empfohlenen Anregungsfunktionen sind in Abbildung 66 bis Abbildung 77 dargestellt.

**Abbildung 66:** Evaluierter Anregungsfunktion der  $^{27}\text{Al}(d,x)^{22}\text{Na}$ -Kernreaktion.

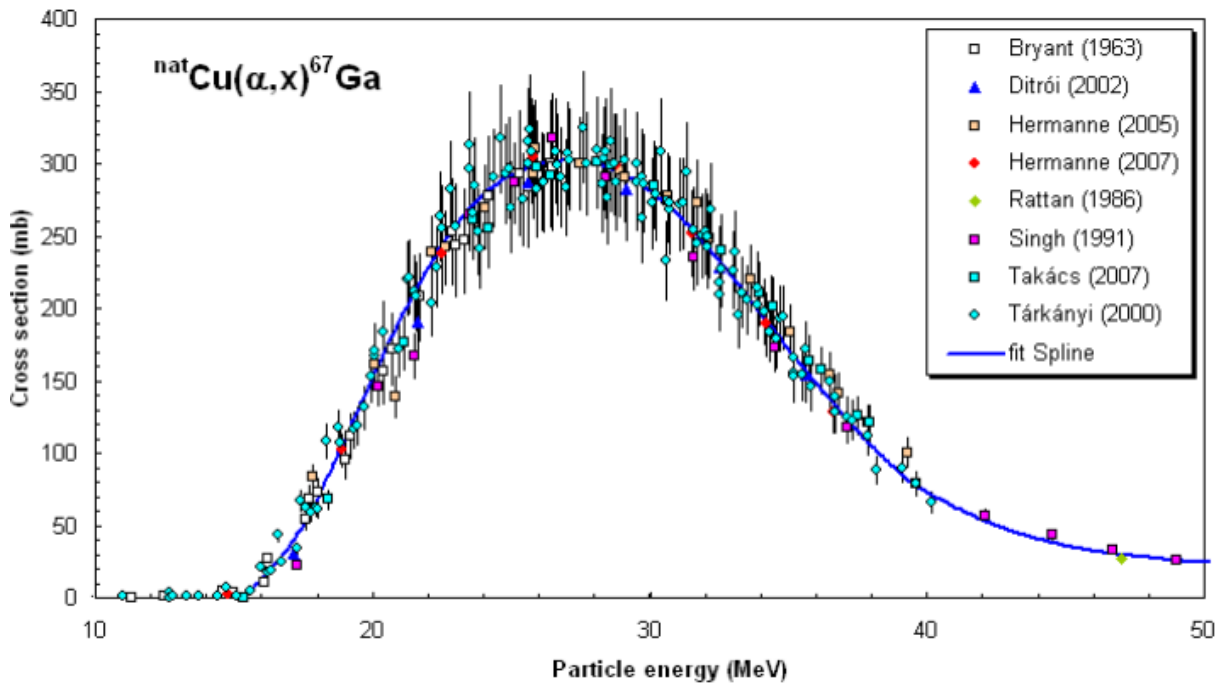


**Abbildung 67:** Evaluierter Anregungsquerschnitt der  $^{27}\text{Al}(d,x)^{24}\text{Na}$ -Kernreaktion.

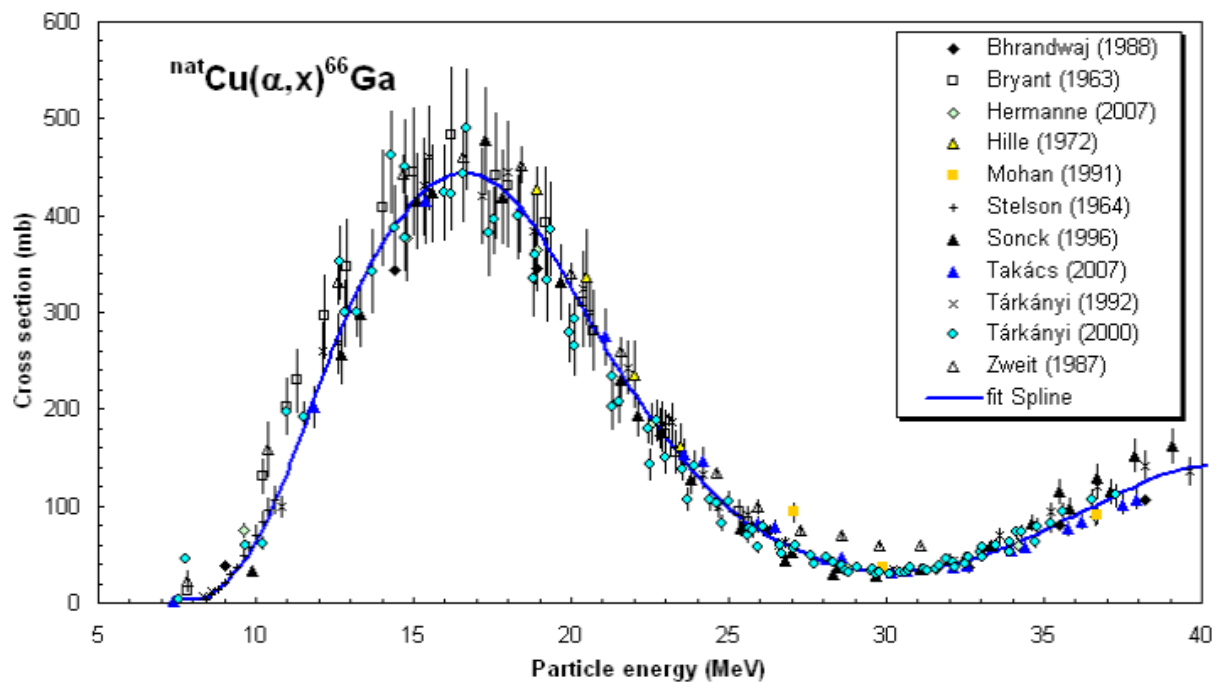


**Abbildung 68:** Evaluierter Anregungsquerschnitt der  $^{\text{nat}}\text{Ti}(d,x)^{48}\text{V}$ -Kernreaktion.

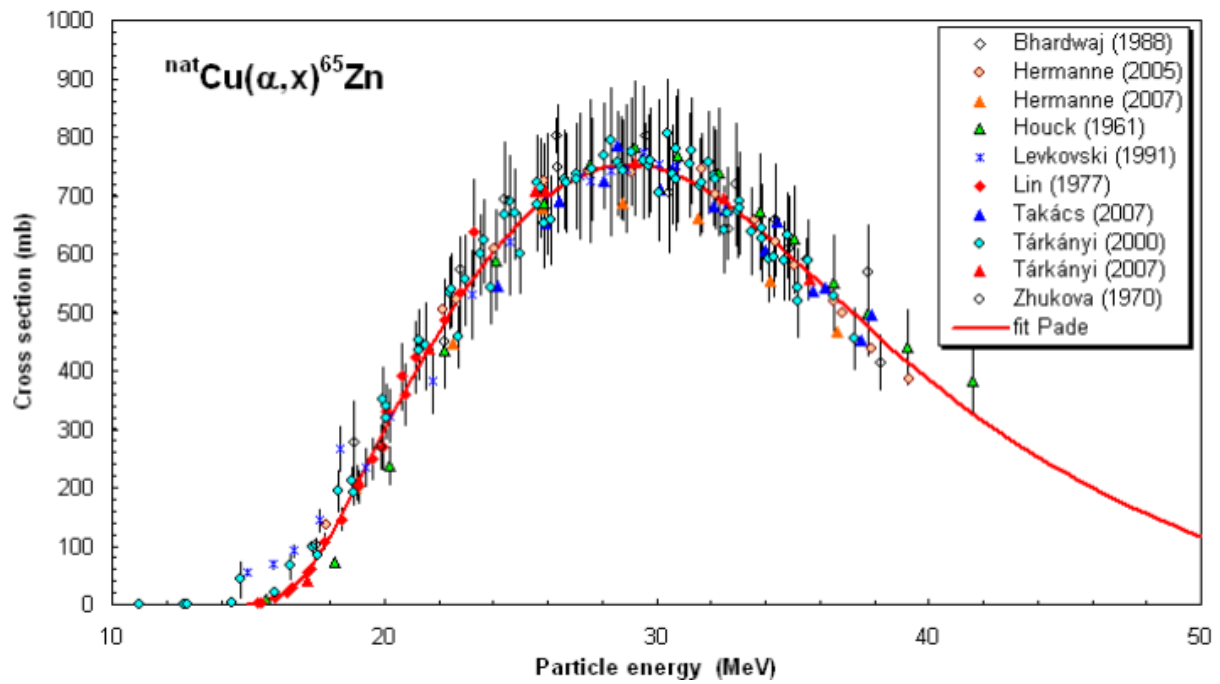




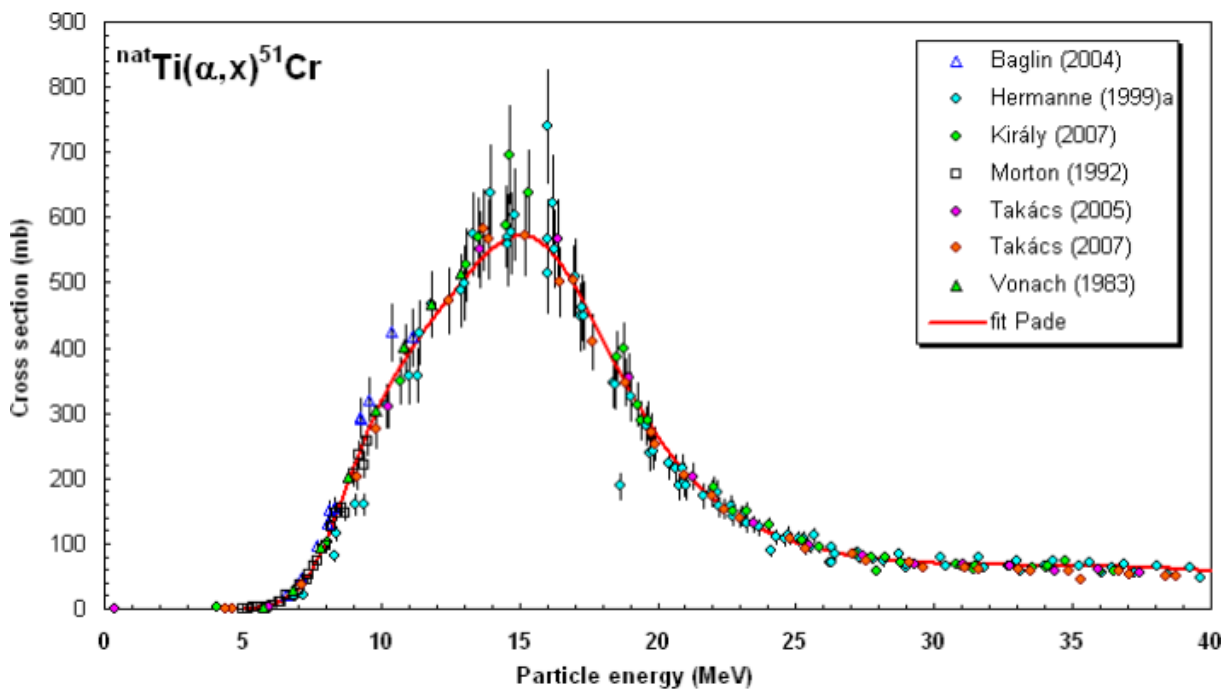
**Abbildung 69:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(\alpha,x)^{67}\text{Ga}$ -Kernreaktion.



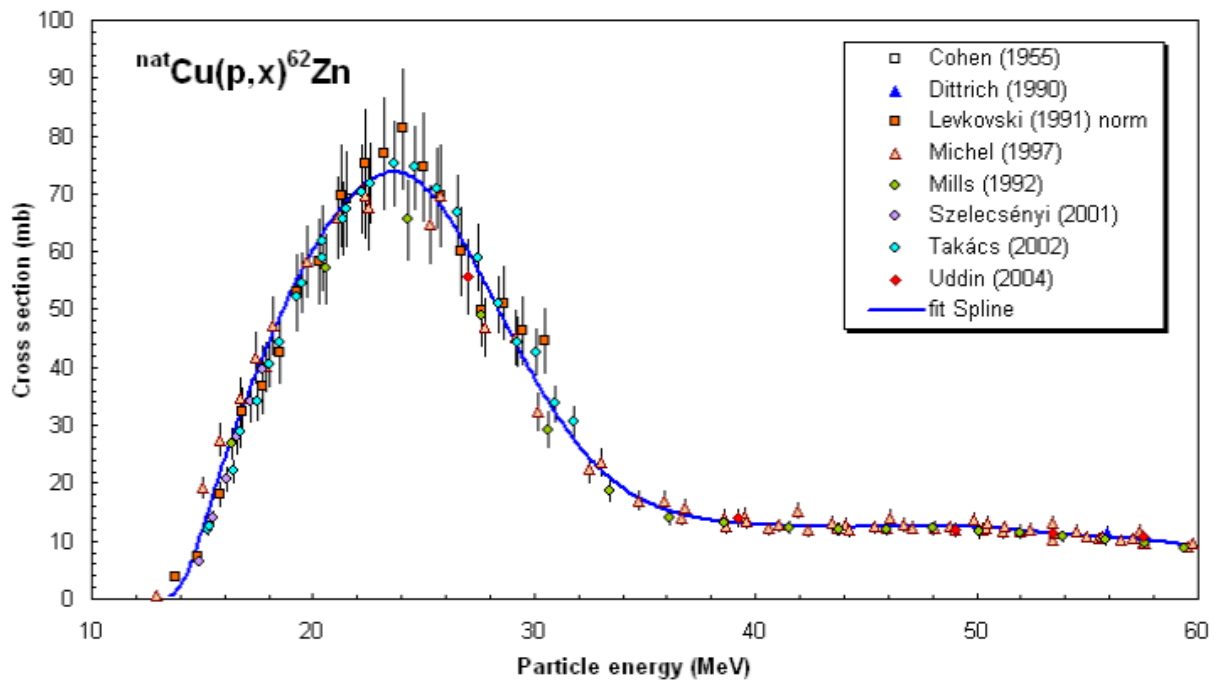
**Abbildung 70:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(\alpha,x)^{66}\text{Ga}$ -Kernreaktion.



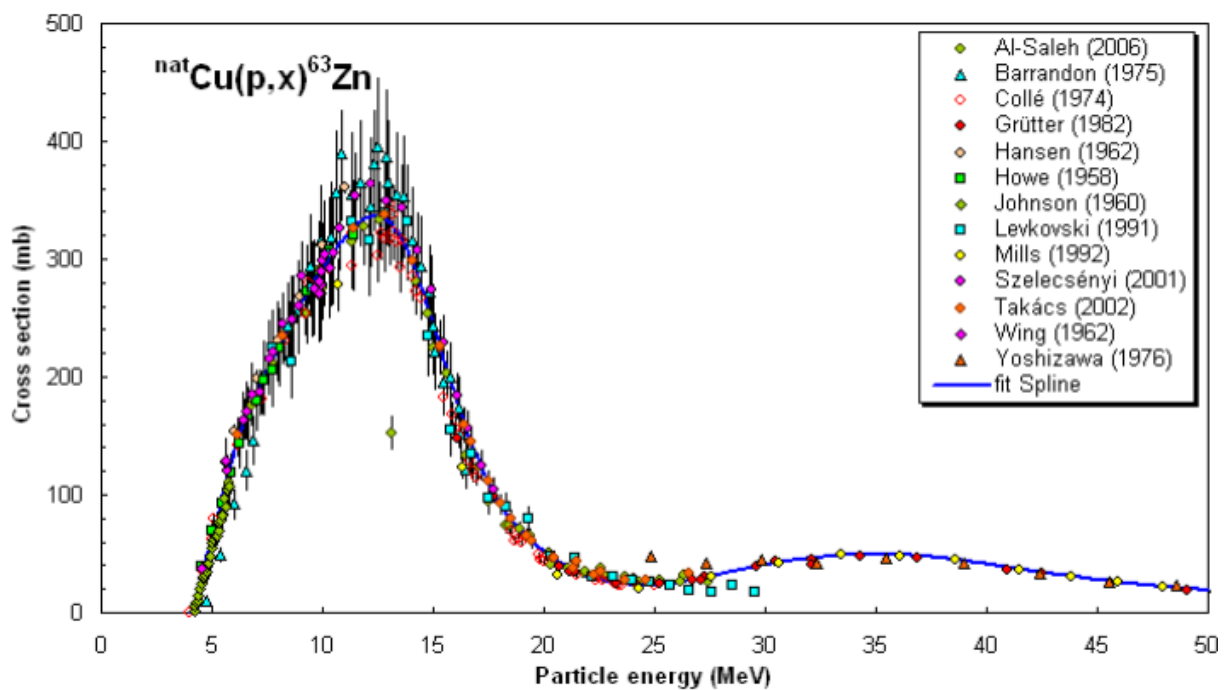
**Abbildung 71:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(\alpha, x)^{65}\text{Zn}$ -Kernreaktion.



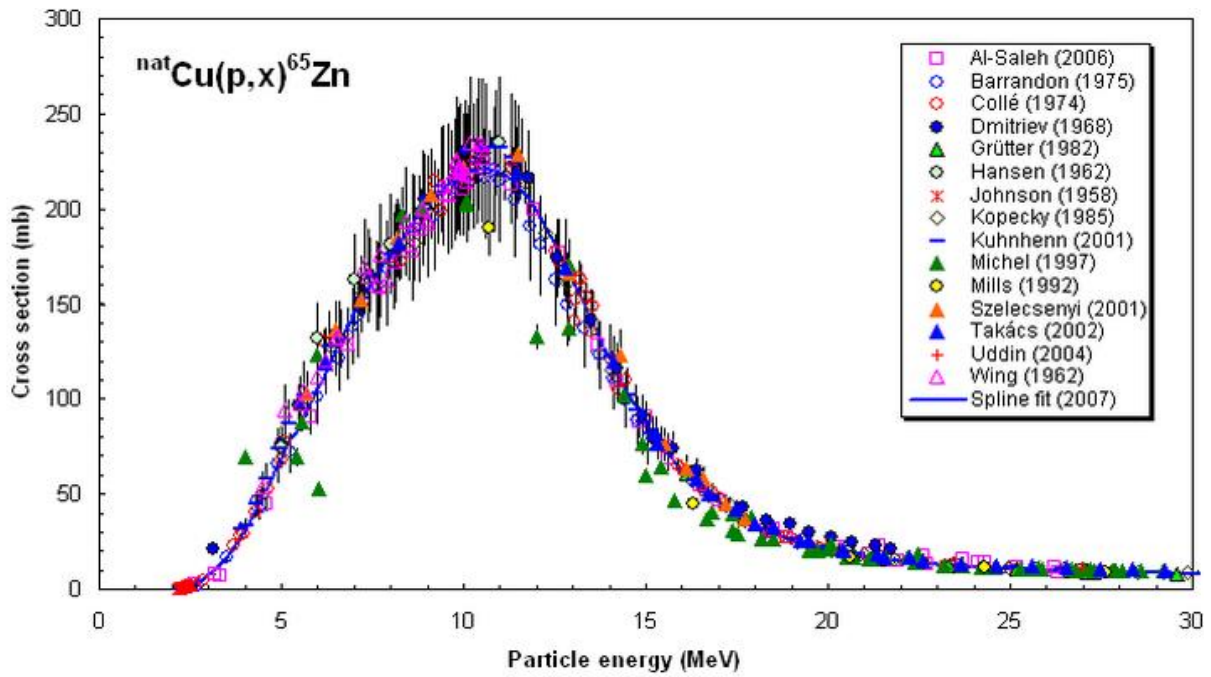
**Abbildung 72:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Ti}(\alpha, x)^{51}\text{Cr}$ -Kernreaktion.



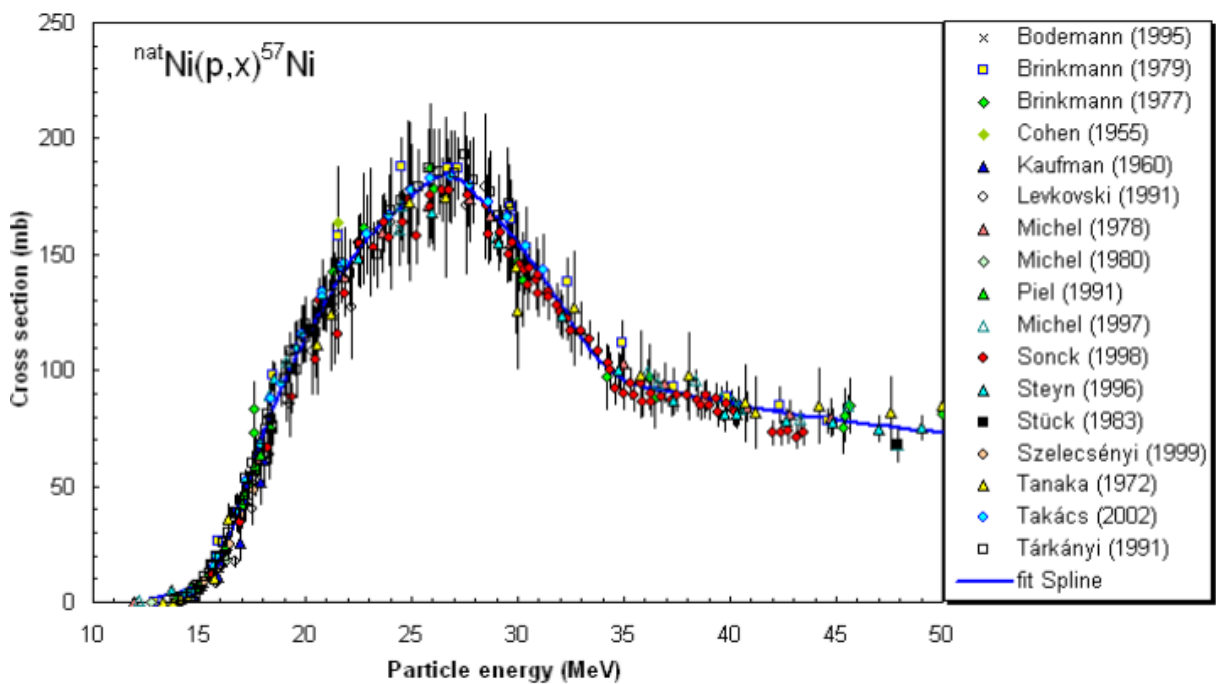
**Abbildung 73:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{62}\text{Zn}$ -Kernreaktion.



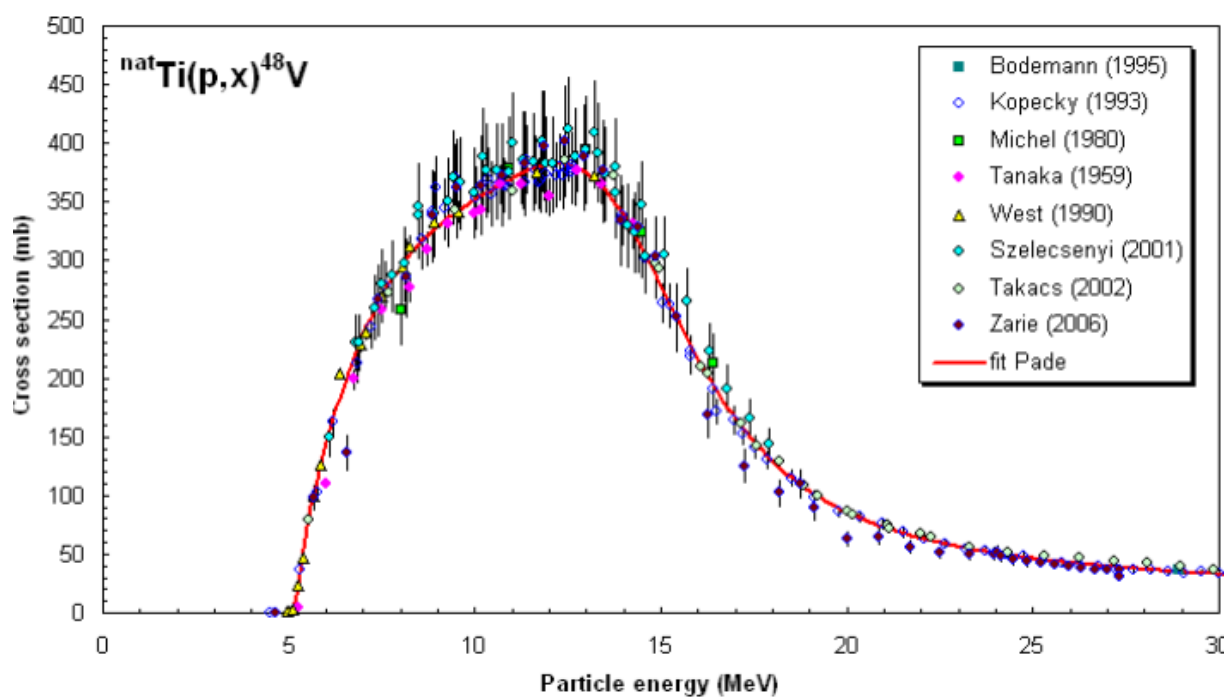
**Abbildung 74:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{63}\text{Zn}$ -Kernreaktion.



**Abbildung 75:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{65}\text{Zn}$ -Kernreaktion.



**Abbildung 76:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Ni}(p,x)^{57}\text{Ni}$ -Kernreaktion.



**Abbildung 77:** Evaluierte Anregungsfunktion der  $^{nat}\text{Ti}(p,x)^{48}\text{V}$ -Kernreaktion.

## 8. Danksagung

Zu allererst möchte ich Herrn Prof. Dr. H. H. Coenen für die Stellung des interessanten und fordernden Themas, sowie für die kontinuierliche Unterstützung und den Rat in allen Belangen meiner Arbeit danken.

Ebenso danke ich Herrn Dr. I. Spahn für die gute Betreuung bei der Durchführung der Arbeit und die stets vorhandene Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. S. M. Qaim danke ich für das Interesse an der Arbeit und viele gute Ratschläge in Theorie und Praxis.

Für die gleichfalls starke Unterstützung bei der  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzmessung in der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln danke ich Herrn Dr. B. Kuczewski.

Herrn Prof. Dr. A. Hermanne danke ich für die vielen Bestrahlungsexperimente, die durch seinen persönlichen Einsatz am CGR 560 Zyklotron der Freien Universität Brüssel möglich gemacht wurden.

Für die Hilfe bei experimentellen Techniken, vor allem bei den Bestrahlungsexperimenten an den Zyklotrons BC 1710 und JULIC danke ich Herrn S. Spellerberg.

Herrn K.-H. Riedel danke ich für die schnelle Hilfe bei der Lösung technischer Probleme.

Den Herren F. Mergner, U. Otto und S. Spellerberg danke ich für die Unterstützung in allen Belangen des Strahlenschutzes.

Für die Durchführung der Bestrahlungen am Babyzyklotron BC 1710 und dem JULIC Zyklotron danke ich den Operateuren.

Allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern und Kollegen des INM-5 und der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Nicht zuletzt will ich meiner Freundin Christina Schwingeler, meiner Familie und meinen Freunden meine tiefe Dankbarkeit für ihre Unterstützung, Anregungen und Verständnis ausdrücken!

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit- einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von unten angegebener Teilpublikation noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H.H. Coenen betreut worden.

Jülich, im März 2014

### **Teilveröffentlichung**

S.Kuhn, I. Spahn, B. Scholten, H.H. Coenen *Positron and  $\gamma$ -intensities in the decay of  $^{45}\text{Ti}$* . Radiochimica Acta, *eingereicht*.





